

Einkristallzüchtung und Charakterisierung Al-reicher komplexer metallischer Phasen in Al-Cr-Fe und benachbarten Systemen

Dissertation

der Fakultät für Geowissenschaften

der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

BIRGITTA BAUER

16.03.2010

1. Berichterstatter: Prof. Dr. P. Gille
2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Frey
Tag der Disputation: 25.06.2010

Meiner Familie.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die ternären Systeme Al-Cr-Fe und Al-(Co,Cr,Fe)-Ni	3
2.1	Al-Cr-Fe	3
2.2	Al-Fe-Ni	10
2.3	Al-Cr-Ni	11
2.4	Al-Co-Ni	14
3	Kristallwachstum	17
3.1	Keimbildung	18
3.2	Wachstumsmechanismen	22
3.3	Transportvorgänge	27
3.4	Realstruktur gezüchteter Kristalle	31
4	Kristallzüchtung	35
4.1	Kristallzüchtung aus Al-reichen Lösungen	35
4.2	BRIDGMAN-Methode	37
4.2.1	Vorbereitende Arbeiten	39
4.2.2	Züchtungsexperimente	40
4.3	CZOCHEWSKI-Methode	40
4.3.1	Vorbereitung der Züchtungsexperimente	43
4.3.2	Apparatur	45
4.3.3	Züchtungsexperimente	46
5	Ergebnisse und Diskussion	53
5.1	Phasendiagramm Al-Cr-Fe	53
5.1.1	Kristallisationsverlauf	53
5.1.2	Fest-flüssig-Phasengleichgewichte im System Al-Cr-Fe	66
5.1.3	Phasenanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	69
5.2	Phasendiagramm Al-Cr-Ni	76
5.2.1	Kristallisationsverlauf	76
5.2.2	Phasenanalyse	76
5.3	Charakterisierung der nach der CZOCHEWSKI-Methode gezüchteten Kristalle	79
5.4	Strukturelle Perfektion der gezüchteten Einkristalle	89
5.5	Strukturanalyse mittels Einkristalldiffraktion	97
5.5.1	o-Al ₄ (Cr,Fe)	98
5.5.2	Strukturlösung von H-Al ₄ (Cr,Fe)	106
6	Zusammenfassung	113

Inhaltsverzeichnis

Literaturverzeichnis	115
A Strukturmodell der Phase o-Al₄(Cr,Fe) nach [27]	125
B Anisotrope ADP der Phase H-Al₄(Cr,Fe)	127
Abbildungsverzeichnis	129
Tabellenverzeichnis	131

1 Einleitung

Von der Vielzahl der existierenden intermetallischen Phasen ist bisher nur ein verschwindend geringer Teil präpariert und charakterisiert worden. Die bisherigen Untersuchungen haben sich dabei hauptsächlich auf binäre Systeme konzentriert. Von den ternären Systemen aus metallischen Komponenten, von denen theoretisch etwa eine halbe Million existieren, sind die Phasendiagramme nur zu einem Bruchteil bekannt. Kristallographisch wurden nur wenige Prozent der Phasen, physikalische und chemische Eigenschaften nur in Einzelfällen untersucht. Ein Grund dafür ist die geringe Zahl an erfolgreichen Versuchen, intermetallische Phasen in diesen Systemen zu präparieren.

Die komplexen metallischen Legierungen (CMA¹) bilden innerhalb der intermetallischen Phasen eine Gruppe größtenteils unbekannter Legierungen und Verbindungen. Eine kleine Auswahl bisher noch nicht untersuchter ternärer und quaternärer intermetallische Systeme wird von verschiedenen Gruppen, die sich im Rahmen des European Network of Excellence (NoE), oder kurz CMA NoE [1], zusammengeschlossen haben, um sich bei der Untersuchung dieser Vielzahl von Systemen abzustimmen, hinsichtlich ihrer verschiedenen Eigenschaften eingehend untersucht.

Für die Materialwissenschaft bilden die komplexen metallischen Legierungen eine interessante Gruppe neuer Materialien. Erste Studien haben gezeigt, dass die komplexen metallischen Phasen eine einzigartige Kombination von Eigenschaften zeigen können, die sich in herkömmlichen Materialien ausschließen, wie z.B. metallische elektrische Leitfähigkeit kombiniert mit einer geringen thermischen Leitfähigkeit [1].

Diese Phasen zeichnen sich durch Kristallstrukturen aus, deren Einheitszellen zum Teil mehrere tausend Atomen beinhalten². Innerhalb der Elementarzellen existieren Substrukturen, strukturelle Baueinheiten, die auch als Cluster bezeichnet werden. Daraus ergeben sich bezüglich der Bedeutung der unterschiedlichen Längenskalen von Clustern und Elementarzelle interessante Vergleichsmöglichkeiten für physikalische Eigenschaften aber u.U. auch bereits für das Kristallwachstum dieser Phasen. Ein weiteres Merkmal der komplexen metallischen Legierungen ist ein gewisses Maß an Fehlordnung innerhalb der Struktur in Form von nicht voll oder von verschiedenen Elementen besetzten Atompositionen.

Die Atomanordnung komplexer metallischer Phasen innerhalb der Einheitszelle weist vielfach Ähnlichkeiten mit der Nahordnungsstruktur von Quasikristallen auf. Diese Phasen werden deswegen auch als Approximanten bezeichnet. Die sogenannten quasikristallinen Phasen nehmen im Bereich der binären und ternären metallischen Systeme einen kleinen Teilbereich ein. Als Quasikristalle werden Kristalle bezeichnet, in welchen, im klassischen kristallographischen Sinn, verbotene Symmetrien auftreten und denen dadurch die Translationsperiodizität in mindestens einer Raumrichtung fehlt. Die Kenntnis über die Struktur der Approximanten kann hilfreich sein, um für die quasikristallinen Phasen ein passendes Startmodell für die Strukturverfeinerung zu finden, und sie können dazu beitragen, den

¹engl.: *complex metallic alloys*

²engl.: *giant unit cells*

1 Einleitung

Ursprung und die Stabilität von Quasikristallen zu verstehen [2].

Um neue, leichte Legierungen für strukturelle Anwendungen zu entwickeln, besteht ein steigendes Interesse an Phasendiagrammen relevanter Systeme. Dabei liegt das Hauptinteresse vor allem auf den Al-reichen Systemen, da sich diese Phasen neben der geringen Dichte durch Ausbildung einer passivierenden Aluminiumoxidschicht auszeichnen.

Ausgehend vom ternären intermetallischen System Al-Co-Ni konzentrieren sich die Untersuchungen zu Phasendiagrammen und Kristallisationsbedingungen im Rahmen dieser Arbeit auf die Systeme Al-Fe-Ni, Al-Cr-Ni und Al-Cr-Fe. Die systematische Substitution von Co durch Fe bzw. Cr und Ni durch Cr bzw. Fe lässt einen Vergleich der einzelnen Systeme zu und macht sie auch im Hinblick auf unterschiedliche Eigenschaften interessant. Der für die Züchtung relevante Al-reiche Teil der ternären Phasendiagramme sollte studiert, die Kristallisationspfade verstanden, sowie die Einkristallzüchtung nach der CZOCHRALSKI-Methode erreicht werden. Neben der Strukturuntersuchung und Realstrukturcharakterisierung der Kristalle wird der Vergleich mit früheren Ergebnissen an Quasikristallen angestrebt, um das Verständnis vom Einfluss der (quasi-) periodischen Strukturen bzw. Cluster auf das Wachstumsverhalten intermetallischer Phasen zu vertiefen.

Die Züchtung dieser Phasen ist ausschließlich aus nicht-kongruenten Schmelzen bzw. Al-reichen Lösungen unterhalb ihrer peritektischen Umwandlungstemperatur möglich. Die Anstrengungen zur Züchtung von „großen“ Einkristallen dienen zunächst Grundlagenuntersuchungen. Die Einkristallzüchtung ist besonders wichtig, da dies die einzige Möglichkeit ist, Proben definierter Orientierung zu erhalten.

Für Untersuchungen physikalischer Eigenschaften wurden anderen Gruppen im Rahmen des CMA NoE eine Vielzahl von Proben zur Verfügung gestellt. Besonders im Systeme Al-Cr-Fe stehen dabei Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit im Vordergrund. Speziell $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ aber auch verwandte komplexe metallische Phasen zeigen interessante Kombinationen von Oberflächeneigenschaften wie geringe Benetzbarkeit und gute, gleichmäßige Korrosionsbeständigkeit. Diese Eigenschaften machen diese komplexen metallischen Legierungen zu vielversprechenden Kandidaten einer neuen Generation von multifunktionalen Materialien oder Beschichtungen für Anwendungen unter extremen Bedingungen [3].

2 Die ternären Systeme Al-Cr-Fe und Al-(Co,Cr,Fe)-Ni

Die Beschreibung der ternären Phasendiagramme und der binären Randsysteme wird sich auf den für diese Arbeit relevanten Al-reichen Teil und die in diesem Bereich untersuchten Phasen beschränken. Im Folgenden soll ein Überblick über den aktuellen Stand in der Literatur gegeben werden.

2.1 Al-Cr-Fe

Aufgrund ihrer technischen Bedeutung sind im Phasendiagramm Al-Cr-Fe besonders die Fe-reichen Phasen eingehend untersucht worden.

Der Großteil der Veröffentlichungen bis dato beschäftigt sich im Al-reichen Teil des Phasendiagramms nicht mit Phasenbeziehungen oder Phasengleichgewichten, sondern nur mit einzelnen Phasen. So wurden in Al-reichen Legierungen insgesamt sieben verschiedene ternäre Phasen gefunden, deren Strukturen sich von den binären intermetallischen Phasen der beiden Randsysteme Al-Cr und Al-Fe unterscheiden. Die genaue Zusammensetzung dieser Phasen bleibt aber weitgehend unklar.

Phasenbeziehungen im Al-reichen Teil des Phasendiagramms von Al-Cr-Fe wurden nur bei $T = 1000^\circ\text{C}$ untersucht [4]. Danach existieren bei dieser Temperatur keine ternären Phasen, aber die binären Phasen zeigen eine gewisse Löslichkeit für die dritte Komponente Fe bzw. Cr. Abbildung 2.1 zeigt diesen Ausschnitt des ternären Phasendiagramms.

Für die Züchtung interessant sind in diesem Teil des Phasendiagramms die beiden binären Randphasen Al_4Cr und $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ und ihre jeweiligen ternären Erweiterungen mit Eisen, $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$, bzw. Chrom, $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4$.

Der isotherme Schnitt des Phasendiagramms bei $T = 1000^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 2.1) diene als Grundlage für die Wahl der jeweiligen Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen für die verschiedenen Züchtungsexperimente in diesem System.

Nach Palm [4] kann Al_4Cr bei $T = 1000^\circ\text{C}$ maximal 11.9 at.% Eisen lösen, die maximale Löslichkeit von $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ für Chrom beträgt 6.4 at.% .

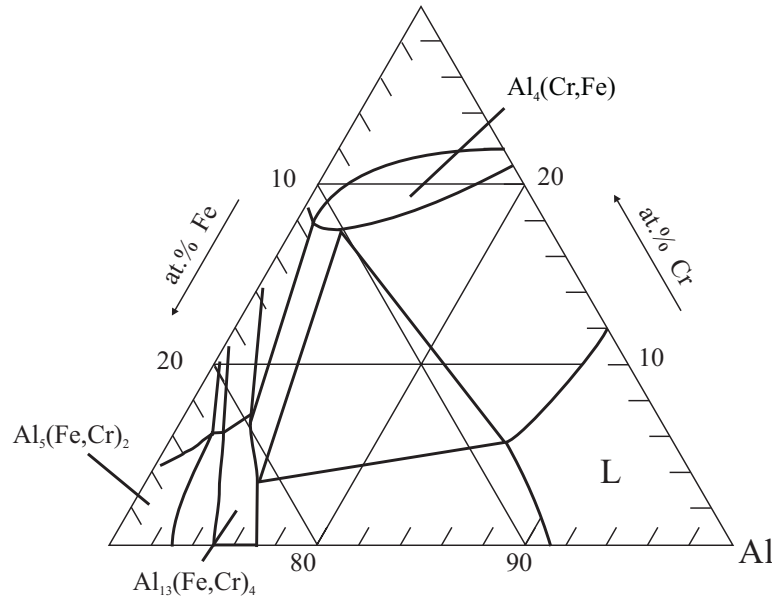


Abb. 2.1: Al-reicher Teil des Phasendiagramms von Al-Cr-Fe (nach [4]).

Al-reiche Phasen im binären Randsystem Al-Cr

Das Phasendiagramm Al-Cr ist zwischen reinem Chrom und reinem Aluminium charakterisiert durch eine Folge von peritektischen Reaktionen mit der Bildung von zahlreichen intermediären Phasen. Obwohl dieses binäre Phasendiagramm umfassend untersucht wurde, herrscht vor allem über Stabilität und Strukturen der einzelnen Phasen in der Literatur Unklarheit. Ausgehend von dem von Okamoto [5] veröffentlichten Phasendiagramm (siehe Abb. 2.2), welches eine Aktualisierung des ursprünglich von Köster et al. [6] erarbeiteten Phasendiagramms durch die Ergebnisse von Mahdouk und Gachon [7] und Grushko et al. [8] darstellt, ist Al_4Cr im Temperaturbereich $1040^\circ\text{C} > T > 895^\circ\text{C}$ die einzige feste Phase im Gleichgewicht mit der Al-reichen Lösung. Bei Erreichen der peritektischen Umwandlungstemperatur von 1040°C zersetzt sich diese Phase peritektisch in Al-reiche Schmelze und $\alpha\text{-Al}_8\text{Cr}_5$. Die beiden Al-reicheren Phasen, die im Phasendiagramm folgen, sind $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ und Al_7Cr . Diese drei Phasen können jeweils aus einer nicht-stöchiometrischen Schmelze, oder besser, aus einer Al-reichen Lösung jeweils unterhalb ihrer peritektischen Umwandlungstemperaturen gezüchtet werden.

Im Bereich $895^\circ\text{C} > T > 799^\circ\text{C}$ kristallisiert $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$, welches bei Erreichen der peritektischen Temperatur von 799°C mit der Schmelze zu Al_7Cr reagiert. Zwischen $799^\circ\text{C} > T > 656^\circ\text{C}$ ist Al_7Cr die stabile Phase im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase. Bei Erreichen des Eutektikums bei $T_E = 656^\circ\text{C}$ erstarrt schließlich die Schmelze in einem eutektischen Gefüge aus fast reinem Aluminium und Al_7Cr . Nach [7] handelt es sich bei $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ um eine Hochtemperaturphase, die sich bei 785°C eutektoid in Al_4Cr und Al_7Cr zersetzt (siehe auch Abb. 2.2). Nach Grushko et al. [9] ist diese Phase bis mindestens 600°C stabil, zerfällt aber bereits bei $T = 865^\circ\text{C}$ peritektisch in Al-reiche Schmelze und Al_4Cr .

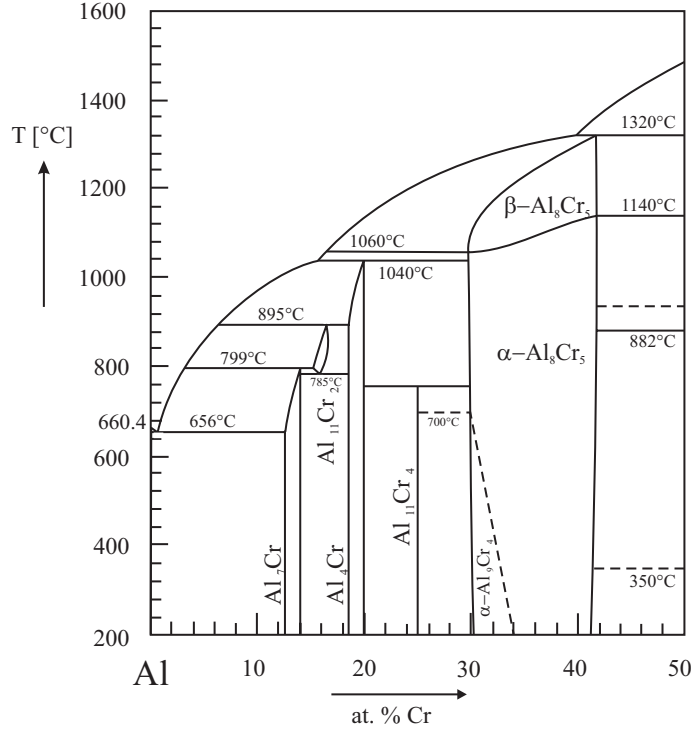


Abb. 2.2: Al-reicher Teil des Phasendiagramms von Al-Cr (nach [5]).

Mit der Phase Al_4Cr , welche nach [9] eine gewisse Phasenbreite zwischen $\text{Al}_{78.7}\text{Cr}_{21.3}$ und $\text{Al}_{81.3}\text{Cr}_{18.7}$ aufweist, werden in der Literatur verschiedene Strukturmodelle in Verbindung gebracht.

Nach Wen et al. [10] existieren neben hexagonalem $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ (Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit $a = 20.1 \text{ \AA}$ und $c = 24.7 \text{ \AA}$), welches isostrukturell zu $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$ [11] ist, auch zwei orthorhombische Phasen $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ (Raumgruppe $Bbmm$ mit $a = 34.6 \text{ \AA}$, $b = 20.0 \text{ \AA}$ und $c = 12.4 \text{ \AA}$) und $\varepsilon'\text{-Al}_4\text{Cr}$ (Raumgruppe $Pbnm$ mit $a = 34.6 \text{ \AA}$, $b = 20.0 \text{ \AA}$ und $c = 12.4 \text{ \AA}$). Die Gitterkonstanten der hexagonalen und der orthorhombischen Phasen stehen in folgender Beziehung zueinander

$$a_\varepsilon = \sqrt{3}a_\mu, \quad b_\varepsilon = a_\mu \quad \text{und} \quad c_\varepsilon = c_\mu/2 \quad (2.1)$$

und werden als eng verwandte Strukturvarianten beschrieben [10]. Durch Tempern einer Probe der Phase $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ bei $T = 700^\circ\text{C}$ konnte der Übergang von einer zentrierten ($Bbmm$) in eine primitive Struktur ($Pbnm$) beobachtet werden, was als displaziver Phasenübergang ohne Änderung der Zusammensetzung interpretiert wurde [10]. Es wird aber nicht deutlich, ob sich $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ und $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ leicht in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, ob sich diese Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen bilden oder ob möglicherweise eine der beiden Strukturen metastabil ist.

Das Auftreten der hexagonalen Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ wurde in diversen Publikationen bestätigt ([12], [13], [14], [15]). Eine von Cao und Kuo [15] an einem Einkristall der Zusammensetzung

zung $\text{Al}_{80.2}\text{Cr}_{19.8}$ durchgeführte Strukturanalyse ergab für diese Phase in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ die Gitterparameter $a = 20.1911(15) \text{ \AA}$ und $c = 24.8540(19) \text{ \AA}$ (Pearson-Symbol: $hP574-6.32$).

Audier et al. [13] bringen die Struktur von $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ mit der Al-reicheren Phase $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ in Verbindung, da die Zusammensetzung der untersuchten Proben zwischen $\text{Al}_{80.1}\text{Cr}_{19.2}$ und $\text{Al}_{83.1}\text{Cr}_{16.9}$ variiert. Dies könnte darauf hindeuten, dass sich die ε -Phase und die μ -Phase in ihrer Zusammensetzung unterscheiden.

Im Widerspruch zu dieser Annahme steht eine Einkristallmessung von Li et al. [16] an einem Kristall mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung von $\text{Al}_{79.8}\text{Cr}_{20.2}$, welche die für die Phase $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ publizierte Raumgruppe $Cmcm$ mit $a = 12.521(1) \text{ \AA}$, $b = 34.705(2) \text{ \AA}$ und $c = 20.223(1) \text{ \AA}$ (Pearson-Symbol: $oC584-20.48$) bestätigte. Gegenüber der von Wen et al. [10] veröffentlichten Raumgruppe $Bbmm$ wurde in dieser Analyse die Standardaufstellung für die Raumgruppe $Cmcm$ gewählt und die Gitterkonstanten entsprechend vertauscht.

Aktuelle Untersuchungen des Al-reichen Teils des Systems Al-Cr konnten zwar das Auftreten der hexagonalen $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ -Phase, aber nicht die Existenz der orthorhombischen $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ -Phase bestätigen [9]. Allerdings zeigte bei Untersuchungen im System Al-Cr-Ni die Struktur einer einkristallinen Probe mit der Zusammensetzung $\text{Al}_{76.5}\text{Cr}_{21.5}\text{Ni}_2$ Übereinstimmung mit der orthorhombischen $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ -Phase [17]. Diese ε -Phase wird hier als Hochtemperaturphase beschrieben, die sich oberhalb von $T = 900^\circ\text{C}$ zersetzt. Möglicherweise handelt es sich also bei binärem $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ um eine metastabile Phase, die im ternären Phasendiagramm Al-Cr-Ni durch Nickel stabilisiert wird.

$\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$, in der Literatur auch bekannt unter der Bezeichnung Al_5Cr oder η -Phase, zeigt eine gewisse Phasenbreite zwischen $\text{Al}_{84.5}\text{Cr}_{15.5}$ ($\approx \text{Al}_{11}\text{Cr}_2$) und $\text{Al}_{83.0}\text{Cr}_{17.0}$ ($\approx \text{Al}_5\text{Cr}$) ([18], [6]). Untersuchungen von Bendersky et al. [12] mit Hilfe der Präzessionsmethode und der Transmissionselektronenmikroskopie ergaben für $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ eine C-zentrierte monokline (pseudo-orthorhombische) Zelle mit $a \simeq 17.6 \text{ \AA}$, $b \simeq 30.5 \text{ \AA}$, $c \simeq 17.6 \text{ \AA}$ und $\beta \simeq 90^\circ$ und als mögliche Raumgruppe $C 2/c$.

Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt, wird die Struktur der η -Phase von Audier et al. [13] als orthorhombisch beschrieben. Der angegebene Bereich für die Zusammensetzung der Phase schwankt dabei zwischen der Zusammensetzung für Al_4Cr und Al_5Cr .

Eine Einkristallstrukturanalyse von Cao und Kuo [15] an einem Kristall mit einer Zusammensetzung von $\text{Al}_{83.8}\text{Cr}_{16.2}$ bestätigte die in [12] beschriebene monokline Struktur mit der Raumgruppe $C2/c$. Die Gitterkonstanten werden mit $a = 17.7348(10) \text{ \AA}$, $b = 30.4555(17) \text{ \AA}$, $c = 17.7344(10) \text{ \AA}$ und $\beta = 91.0520(12)^\circ$ (Pearson-Symbol: $mC616$) angegeben.

Al_7Cr , in der Literatur auch als θ -Phase bezeichnet, ist die Al-reichste Phase im binären System Al-Cr. Diese Phase kristallisiert nach Cooper [19] in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit $a = 25.196(17) \text{ \AA}$, $b = 7.574(3) \text{ \AA}$, $c = 10.949(9) \text{ \AA}$ und $\beta = 128.72(5)^\circ$ (Pearson-Symbol: $mC104$) und ist isostrukturell zu Al_{45}V_7 [20]. In der Literatur wird Al_7Cr deswegen auch mit $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$ bezeichnet. Da auch Al_7Cr eine gewisse Phasenbreite zwischen $\text{Al}_{87.5}\text{Cr}_{12.5}$ und $\text{Al}_{86.8}\text{Cr}_{13.2}$ aufweist, findet man in der Literatur neben Al_7Cr auch die Summenformel $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ [18]. Aufgrund von strukturellen Überlegungen wurde von He et al. [21] für $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$ eine neue Einheitszelle mit $a = 20.595 \text{ \AA}$, $b = 7.574 \text{ \AA}$, $c = 10.949 \text{ \AA}$ und $\beta = 107.34^\circ$ vorgeschlagen. Die Atomkoordinaten der alten Zelle müssen dann mit

folgender Transformationsmatrix neu berechnet werden [21]:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

Obwohl nach [4] im Al-reichen Teil des Phasendiagramms keine ternären Phasen existieren, werden mit der Zusammensetzung $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ in der Literatur Strukturmodelle in Verbindung gebracht, die von den für die binäre Phase Al_4Cr publizierten, abweichen.

$\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$

Anhand von Elektronenbeugung wurden in Al-reichen Legierungen mit einer nominellen Zusammensetzung von $\text{Al}_{12}\text{Fe}_2\text{Cr}$ und $\text{Al}_{12}\text{FeCr}_2$ strukturell unterschiedliche Phasen gefunden. Neben einer orthorhombischen (O-AlCrFe) ([22],[23]) und einer monoklinen Phase (M-AlCrFe) ([22],[24]) wurden auch zwei hexagonale Phasen (κ -AlCrFe, H-AlCrFe) ([25],[26]) nachgewiesen.

Die von Sui et al. [23] durchgeführte Strukturanalyse der orthorhombischen Phase ergab die Raumgruppe *Imm2* mit $a = 12.34 \text{ \AA}$, $b = 12.41 \text{ \AA}$ und $c = 30.71 \text{ \AA}$. Die Zusammensetzung, die sich aus der Verfeinerung ergibt, wird allerdings mit $\text{Al}_{5.103}(\text{Cr,Fe})$ angegeben. Die genaue Zusammensetzung des Kristalls wurde nicht experimentell bestimmt.

Nach einer von Deng et al. [27] an einem Kristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{80.61}\text{Cr}_{10.71}\text{Fe}_{8.68}$ durchgeführten Einkristallstrukturanalyse kristallisiert $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ in der Raumgruppe *Immm* mit $a = 12.500(6) \text{ \AA}$, $b = 12.617(2) \text{ \AA}$ und $c = 30.651(8) \text{ \AA}$ (Pearson-Symbol: *oI366-59.56*).

Eine monokline Phase, welche in Proben zusammen mit der orthorhombischen Phase gefunden wurde, wird als geordnete Überstruktur der orthorhombisch innenzentrierten Struktur beschrieben ([22], [23], [24]). Die höher symmetrische, innenzentrierte Zelle geht dabei in eine monokline, C-zentrierte Zelle über. Die Gitterkonstanten der beiden Phasen stehen in folgender Beziehung zueinander ([22],[24]):

$$a_m = \frac{c_o}{\sin\beta} = 33.1 \text{ \AA}, b_m = a_o = 12.4 \text{ \AA}, c_m = 2b_o = 24.8 \text{ \AA} \text{ und } \beta = 112^\circ. \quad (2.3)$$

Die Struktur der hexagonalen Phase H-AlCrFe wurde mit Hilfe einer Kombination von Einkristallbeugungsmethoden und Elektronenbeugung an einem Kristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{81}\text{Cr}_{11}\text{Fe}_8$ untersucht [26]. Danach kristallisiert diese Phase in der Raumgruppe *P6₃/m* (Pearson-Symbol: *hP1192-7.44*) mit $a = 40.68(7) \text{ \AA}$ und $c = 12.546(1) \text{ \AA}$. Die Zusammensetzung, die mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse bestimmt wurde, entspricht $\text{Al}_{80.61}\text{Cr}_{10.71}\text{Fe}_{8.68}$. Die gleiche Zusammensetzung geben Deng et al. [27] für den in ihrer Strukturanalyse verwendeten Kristall der orthorhombischen Phase an. Diese hexagonale Phase wird als ν -Phase bezeichnet.

Die zusammen mit H-AlCrFe auftretende, hexagonale κ -Phase [25] ist isostrukturell zu $\kappa\text{-AlCrNi}$ ($\text{Al}_{76}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_6$), welches in der Raumgruppe *P6₃* mit $a = 17.674(3) \text{ \AA}$ und $c = 12.516(3) \text{ \AA}$ kristallisiert [28].

Anhand von Elektronenbeugung wurden in Al-reichen Legierungen noch weitere Phasen identifiziert [29], auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

Die zweite Phase, welche im Al-reichen Teil des Phasendiagramms Al-Cr-Fe interessant ist, ist die ternäre Erweiterung der binären Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4$.

Phasen im binären Randsystem Al-Fe

Im Al-reichen Teil des Phasendiagramms Al-Fe ist $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ zwischen $1160^\circ\text{C} > T > 655^\circ\text{C}$ die einzige Phase im Gleichgewicht mit der Al-reichen Lösung (siehe Abb. 2.3) [30].

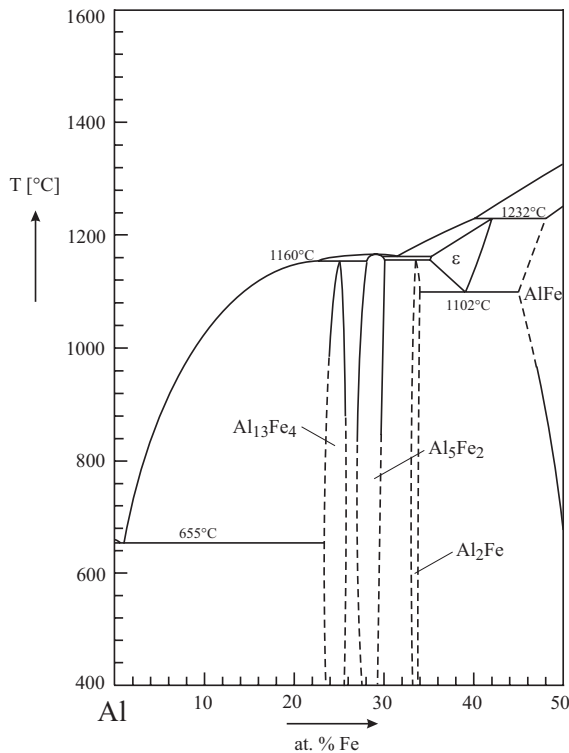


Abb. 2.3: Al-reicher Teil des Phasendiagramms von Al-Fe (nach [30]).

$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, oder auch als Al_3Fe bezeichnet [31], kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$ mit $a = 15.488(1) \text{ \AA}$, $b = 8.0866(5) \text{ \AA}$, $c = 12.4769(8) \text{ \AA}$ und $\beta = 107.669(4)^\circ$ (Pearson-Symbol: $mC102$) [32]. $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ weist eine Phasenbreite zwischen $\text{Al}_{74.5}\text{Fe}_{25.5}$ und $\text{Al}_{76.6}\text{Fe}_{23.4}$ auf [30]. Nach [4] kann $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ bei 1000°C maximal 6.4 at.% Chrom lösen. Die Gitterkonstanten bei maximaler Löslichkeit werden mit $a = 15.543 \text{ \AA}$, $b = 8.029 \text{ \AA}$, $c = 12.450 \text{ \AA}$ und $\beta = 107.47^\circ$ angegeben [4]. Die binäre Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ stellt das Bindeglied zwischen den beiden Systemen Al-Cr-Fe und Al-Fe-Ni dar, da diese Phase neben Chrom auch maximal 6 at.% Nickel lösen kann [33].

In Tabelle 2.1 sind die in den Systemen Al-Cr, Al-Cr-Fe und Al-Fe auftretenden Phasen, die für diese Arbeit relevant sind, noch einmal zusammengefasst.

Phase	Strukturtyp	Raumgruppe	Pearson-Symbol	Gitterparameter	Literatur
θ -Al ₇ Cr	Al ₄₅ V ₇	$C 2/m$	$mC104$	$a = 25.196 \text{ \AA}$ $b = 7.574 \text{ \AA}$ $c = 10.949 \text{ \AA}$ $\beta = 128.72^\circ$	[19]
η -Al ₁₁ Cr ₂	Al ₅ Cr	$C 2/c$	$mC616$	$a = 17.7348(10) \text{ \AA}$ $b = 30.4555(17) \text{ \AA}$ $c = 17.7344(10) \text{ \AA}$ $\beta = 91.0520(12)^\circ$	[15]
		$Cmcm$		$a = 12.4 \text{ \AA}$ $b = 34.6 \text{ \AA}$ $c = 20.2 \text{ \AA}$	[13]
μ -Al ₄ Cr	μ -Al ₄ Mn	$P6_3/mmc$	$hP574$ -6.32	$a = 20.1911(15) \text{ \AA}$ $c = 24.8540(19) \text{ \AA}$	[15]
ε -Al ₄ Cr		$Cmcm$	$oC584$ -20.48	$a = 12.521(1) \text{ \AA}$ $b = 34.705(2) \text{ \AA}$ $c = 20.223(1) \text{ \AA}$	[16]
o -Al ₄ (Cr,Fe)		$Immm$	$oI366$ -59.56	$a = 12.500(6) \text{ \AA}$ $b = 12.617(2) \text{ \AA}$ $c = 30.651(8) \text{ \AA}$	[27]
m -Al ₄ (Cr,Fe)		$C2/m$		$a = 33.1 \text{ \AA}$ $b = 12.4 \text{ \AA}$ $c = 24.8 \text{ \AA}$ $\beta = 112^\circ$	[22], [24]
ν -Al ₄ (Cr,Fe)		$P6_3/m$	$hP1192$ -7.44	$a = 40.68(7) \text{ \AA}$ $c = 12.546(1) \text{ \AA}$	[26]
Al ₁₃ Fe ₄		$C 2/m$	$mC102$	$a = 15.488(1) \text{ \AA}$ $b = 8.0866(5) \text{ \AA}$ $c = 12.4769(8) \text{ \AA}$ $\beta = 107.669(4)^\circ$	[32]

Tab. 2.1: Übersicht über die in den Systemen Al-Cr, Al-Cr-Fe und Al-Fe auftretenden Phasen.

2.2 Al-Fe-Ni

Das Phasendiagramm ist aufgrund der vielen praktischen Anwendungen für Legierungen von Al-Fe-Ni z.B. als Materialien für Hochtemperaturanwendungen oder als Basis von AlNiCo-Permanentmagneten sehr intensiv untersucht worden [34]. Die Abbildung 2.4 zeigt den isothermen Schnitt bei $T = 1050^\circ\text{C}$ des Al-reichen Teils des Phasendiagramms ($\text{Al} \geq 50$ at.%) [33]. Danach sind für die Züchtung aus einer Al-reichen Schmelze in diesem Teil die Phasen $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$, die eine ternäre Erweiterung der binären Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ darstellt, Al_3Ni_2 und die ternäre Phase $\text{Al}_{10}\text{Fe}_3\text{Ni}$ (τ_2) zugänglich. Die Züchtung der beiden zuletzt genannten Phasen war für diese Arbeit nicht von Bedeutung.

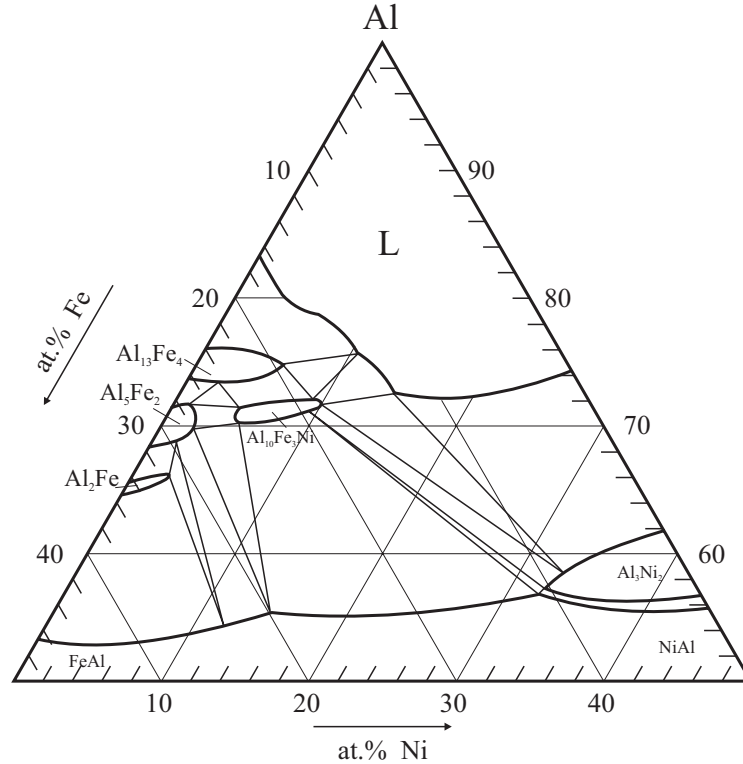


Abb. 2.4: Al-reiche Ecke des Phasendiagramms Al-Fe-Ni. Isothermer Schnitt bei 1050°C (nach [33]).

Nach Khaidar et al. [33] kann $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ bei $T = 1050^\circ\text{C}$ maximal 6 at.% Ni und bei $T = 950^\circ\text{C}$ maximal 10 at.% Ni in der Struktur lösen. Die Gitterkonstanten von $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ werden bei der maximalen Löslichkeit für Nickel von 10 at.% mit $a = 15.437 \text{ \AA}$, $b = 8.109 \text{ \AA}$, $c = 12.43 \text{ \AA}$ und $\beta = 107.66^\circ$ angegeben [33].

2.3 Al-Cr-Ni

Aufgrund ihrer technischen Bedeutung als Superlegierungen für Hochtemperaturanwendungen in z.B. Gasturbinen und Düsentriebwerken wurden im System Al-Cr-Ni vor allem die Ni-reichen Phasen sehr eingehend untersucht [35]. Über die Phasen und Phasenbeziehungen im Al-reichen Teil ($\text{Al} \geq 50 \text{ at.}\%$) gibt es nur wenig Informationen. In einer aktuellen Arbeit von Grushko et al. [17] wurden die Phasenbeziehungen in diesem Teil bei einer Temperatur von $T = 1000^\circ\text{C}$ untersucht und ein isothermer Schnitt des Phasendiagramms erarbeitet (siehe Abb. 2.5).

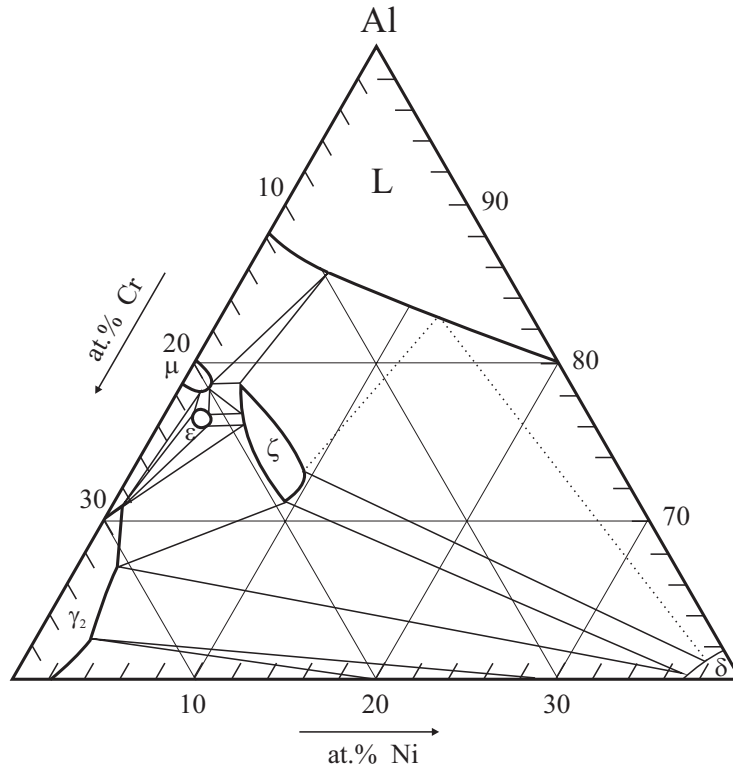


Abb. 2.5: Al-reiche Ecke des Phasendiagramms Al-Cr-Ni. Isothermer Schnitt bei 1000°C (nach [17]).

Neben der binären, hexagonalen Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$, welche bei dieser Temperatur etwa 1 at.% Nickel lösen kann, wurden zwei ternäre Phasen gefunden und als ζ -Phase und ε -Phase bezeichnet [17].

Die Zusammensetzung der ζ -Phase kann zwischen $\text{Al}_{79.0}\text{Ni}_{3.0}\text{Ni}_{18.0}$ und $\text{Al}_{71.5}\text{Ni}_{9.0}\text{Ni}_{19.5}$ variieren. Anhand von Elektronenbeugungsbildern wurde die Struktur als hexagonal mit $a \approx 17.7 \text{ \AA}$ und $c \approx 12.4 \text{ \AA}$ bestimmt. Diese Phase wird in der Literatur auch als κ -Phase [28], ρ_2 -Phase [36] oder τ_1 -Phase [37] bezeichnet. Die Struktur der hexagonalen κ -Phase wurde von Sato et al. [28] anhand einer Einkristallstrukturanalyse an einem Kristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{76}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_6$ in der Raumgruppe $P6_3$ mit $a = 17.674(3) \text{ \AA}$ und $c = 12.516(3) \text{ \AA}$ gelöst. Nach Marsh [38] führt aber die Verfeinerung der Struktur in der

Raumgruppe $P6_3/m$ zu einem besseren Ergebnis.

Die Zusammensetzung der zweiten ternären Phase, der ε -Phase, variiert nur in einem engen Bereich um $\text{Al}_{76.5}\text{Ni}_{2.0}\text{Cr}_{21.5}$. Diese Phase konnte in Proben, die bei einer Temperatur von 900°C getempert worden waren, nicht länger nachgewiesen werden [17]. Die Struktur der ε -Phase ist orthorhombisch mit $a \approx 12.6 \text{ \AA}$, $b \approx 34.8 \text{ \AA}$ und $c \approx 20.2 \text{ \AA}$, entsprechend der im binären System Al-Cr gefundenen Phase $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ [10]. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei binärem $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ sehr wahrscheinlich um eine metastabile Phase, die durch das dritte Element Nickel stabilisiert wird [17].

Rosell-Laclau et al. [36] untersuchten ebenfalls fest-flüssig Phasengleichgewichte in der Al-reichen Ecke des Phasendiagramms Al-Cr-Ni. Die Projektion der Liquidusfläche mit den von ihnen bestimmten Primärerstarrungsgebieten zeigt die Abbildung 2.6.

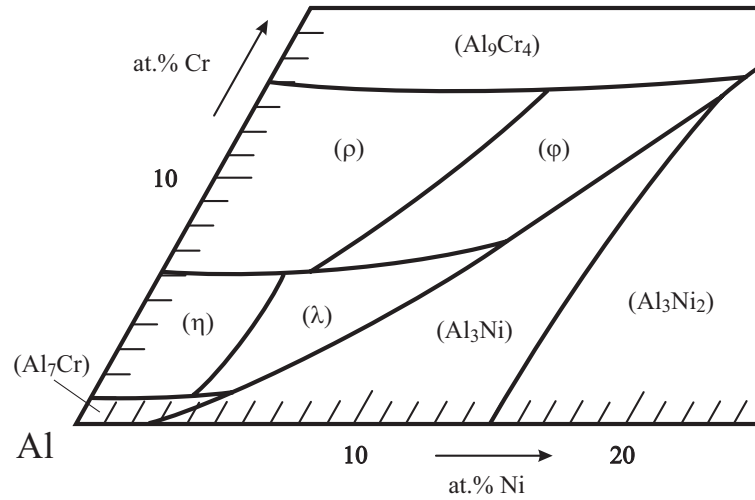


Abb. 2.6: Projektion der Liquidusfläche der Al-reichen Ecke im ternären System Al-Cr-Ni mit Angabe der Primärerstarrungsgebiete der verschiedenen Phasen (nach [36]).

Anhand von transmissionselektronenmikroskopischen Beugungsbildern konnten in den von ihnen untersuchten Legierungen drei Al-reiche ternäre Phasen unterschieden werden, die mit φ , λ und ρ bezeichnet werden [36]. Die Zusammensetzungen dieser Phasen werden für ρ mit $\text{Al}_{79.6}\text{Ni}_{1.7}\text{Cr}_{18.7}$, für φ im Bereich zwischen $\text{Al}_{78.5}\text{Ni}_{5.8}\text{Cr}_{15.7}$ und $\text{Al}_{71.2}\text{Ni}_{10.1}\text{Cr}_{18.7}$ und für λ im Bereich von $\text{Al}_{79}\text{Ni}_{8.5}\text{Cr}_{12.5}$ bis $\text{Al}_{78.1}\text{Ni}_{9.5}\text{Cr}_{12.4}$ angegeben [36]. Jede dieser Phasen tritt in verschiedenen Strukturtypen auf, die zueinander polytyp sind oder durch Überstrukturordnung miteinander in Beziehung stehen. Die φ -Phase ist monoklin (Raumgruppe: $P2_1$ oder $P2_1/m$ mit $a = 13.4 \text{ \AA}$, $b = 12.55 \text{ \AA}$, $c = 12.55 \text{ \AA}$ und $\beta = 100^\circ$) und orthorhombisch (Raumgruppe: $Pn2_1a$ mit $a = 12.55 \text{ \AA}$, $b = 12.55 \text{ \AA}$ und $c = 26.4 \text{ \AA}$), die λ -Phase kristallisiert im orthorhombischen System (Raumgruppe: $Immm$ mit $a = 12.55 \text{ \AA}$, $b = 12.55 \text{ \AA}$ und $c = 30.75 \text{ \AA}$) mit trikliner Überstruktur (mit $a = 12.55 \text{ \AA}$, $b = 25.10 \text{ \AA}$, $c = 17.75 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 110.7^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$) und die als ρ bezeichnete Phase weist insgesamt drei Modifikationen auf, eine rhomboedrische (ρ_1 (Raumgruppe: $R\bar{3}$ oder $R3$ mit $a_R = 28.7 \text{ \AA}$ und $\beta = 36^\circ$ bzw. im hexagonalen System mit $a_H = 17.7 \text{ \AA}$ und $c_H = 80.4 \text{ \AA}$) und zwei verschiedene hexagonale Modifikationen (ρ_2 : Raumgruppe: $P6_3$ mit $a_H = 17.7 \text{ \AA}$

und $c_H = 12.4 \text{ \AA}$ und ρ_3 : Raumgruppe: $P6_3$ mit $a_H = 30.7 \text{ \AA}$ und $c_H = 12.4 \text{ \AA}$)) [36].

Keine der Strukturen in den untersuchten Proben zeigte Übereinstimmung mit der binären hexagonalen Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$. Darum wird in dieser Publikation davon ausgegangen, dass $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ nur eine sehr geringe Löslichkeit für Ni haben kann.

Die Zusammensetzung der η -Phase variiert zwischen $\text{Al}_{80.7}\text{Ni}_{3.1}\text{Cr}_{16.2}$ und $\text{Al}_{76.8}\text{Ni}_{3.2}\text{Cr}_{20.1}$ und kristallisiert nach Rosell et al. [36] in der Raumgruppe $Cmcm$, wie von Audier et al. [13] für binäres $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ bestimmt. Aus dem Vergleich der Stöchiometrie der binären Phase mit der Stöchiometrie der ternären Erweiterungen, wurde der Schluss gezogen, dass Aluminium und nicht Chrom durch Nickel ersetzt wird [36]. Die Zusammensetzung und die Raumgruppe $Cmcm$ deuten allerdings eher darauf hin, dass es sich bei der hier untersuchten Phase um eine ternäre Erweiterung der binären Phase $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ handelt.

Eine von Deng und Kuo [39] an einem Kristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{81.3}\text{Cr}_{11.8}\text{Ni}_{6.9}$ durchgeführte Einkristallstrukturanalyse ergab als Raumgruppe $Immm$ mit $a = 12.505 \text{ \AA}$, $b = 12.619 \text{ \AA}$ und $c = 30.660 \text{ \AA}$ (Pearson-Symbol: $oI366\text{-}58.16$). Diese Struktur ist isostrukturell zu $o\text{-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ [27].

2.4 Al-Co-Ni

Nach der Entdeckung der ersten stabilen dekadagonalen Quasikristalle [40] im System Al-Co-Ni wurden die Phasen und Phasenbeziehungen in diesem System sehr intensiv untersucht. Da auch in diesem System die binären Phasen im Randsystem Al-Co eine gewisse Löslichkeit für das dritte Element Nickel zeigen, sollen in diesem Kapitel zunächst die für diese Arbeit relevanten Phasen im binären System Al-Co beschrieben werden.

Nach dem binären Phasendiagramm Al-Co, das von Gödecke und Ellner [41] publiziert wurde (siehe Abb. 2.7), ist $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$ zwischen $T = 1092^\circ\text{C}$ und $T = 974^\circ\text{C}$ die einzige Phase im Gleichgewicht mit der Al-reichen Lösung. Bei einer Temperatur von $T = 1092^\circ\text{C}$ zersetzt sich diese Phase in Schmelze und eine als Hochtemperaturphase beschriebene Phase (h)- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. Bei $T = 974^\circ\text{C}$ bildet sich aus $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$ und Al-reicher Lösung peritektisch die monokline Phase Al_9Co_2 (Raumgruppe: $P2_1/c$, Pearson-Symbol: $mP22$ [42]). Die Hochtemperaturphase (h)- $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ zersetzt sich bei einer Temperatur von $T = 1083^\circ\text{C}$ in einer eutektoiden Reaktion in die Al-reichere Phase $\text{o-Al}_{13}\text{Co}_4$ und in die Co-reichere Phase $\text{m-Al}_{13}\text{Co}_4$, welche nicht direkt aus einer Al-reichen Schmelze gezüchtet werden kann.

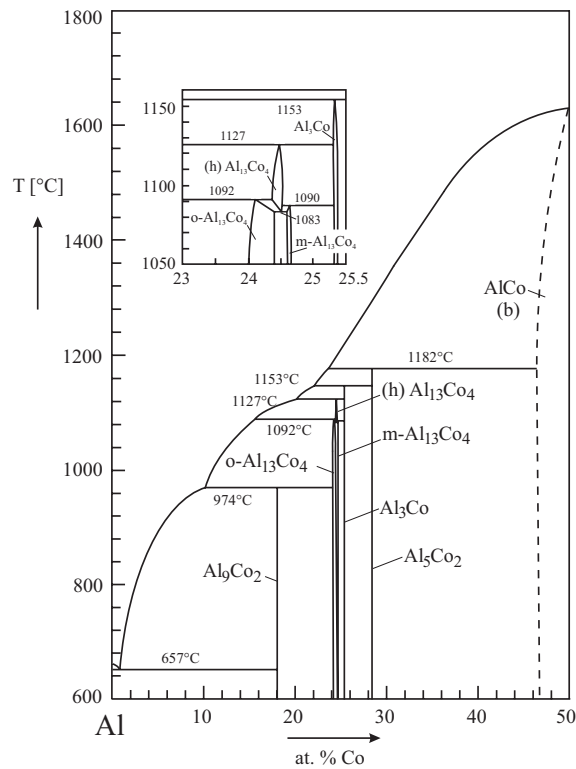


Abb. 2.7: Al-reicher Teil des binären Phasendiagramms Al-Co (nach [41]).

Das Homogenitätsgebiet der orthorhombischen Modifikation der Phase $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ wird durch einen Co-Gehalt von 24 at.% bis 24.4 at.% begrenzt [41]. Bei der monoklinen Phase handelt es sich um eine sogenannte Strichphase, deren Zusammensetzung im Co-Gehalt nur um etwa 0.1 at.% um 26.3 at.% schwankt [41]. Orthorhombisches $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ kristallisiert

nach einer Strukturuntersuchung von Grin et al. [43], die an einem Kristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{76}\text{Co}_{24}$ durchgeführt wurde, in der Raumgruppe $Pmn2_1$ mit $a = 8.158(1)$ Å, $b = 12.342(1)$ Å und $c = 14.452(2)$ Å (Pearson-Symbol: $oP102$). Die monokline Phase $m\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ kristallisiert in der Raumgruppe Cm mit $a = 15.183(2)$ Å, $b = 8.122(1)$ Å, $c = 12.340(2)$ Å und $\beta = 107.90(1)^\circ$ (Pearson-Symbol: $mC102$ -7.2) [44]. Die Struktur der Hochtemperaturphase $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (h), die in dieser Veröffentlichung als HT- Al_3Co Phase bezeichnet wird [41], wurde in der Raumgruppe $C2/m$ mit $a = 16.989(4)$ Å, $b = 4.098(1)$ Å, $c = 7.478(2)$ Å, $\beta = 115.812(5)^\circ$ gelöst und als isostrukturell zu $\text{Al}_{13}\text{Os}_4$ [45] beschrieben. Gödecke und Ellner [41] untersuchten in ihrer Arbeit nicht nur die Phasengleichgewichte im Al-reichen Teil des Phasendiagramms Al-Co, sondern beschäftigten sich auch mit dem Einfluss von Nickel auf die Stabilität der verschiedenen Modifikationen von $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. Abbildung 2.7 zeigt den isothermen Schnitt der Al-reichen Ecke des Phasendiagramms Al-Co-Ni bei einer Temperatur von $T = 1050^\circ\text{C}$ und die bei dieser Temperatur mit der Al-reichen Schmelze im Gleichgewicht stehenden Phasen (nach [41]).

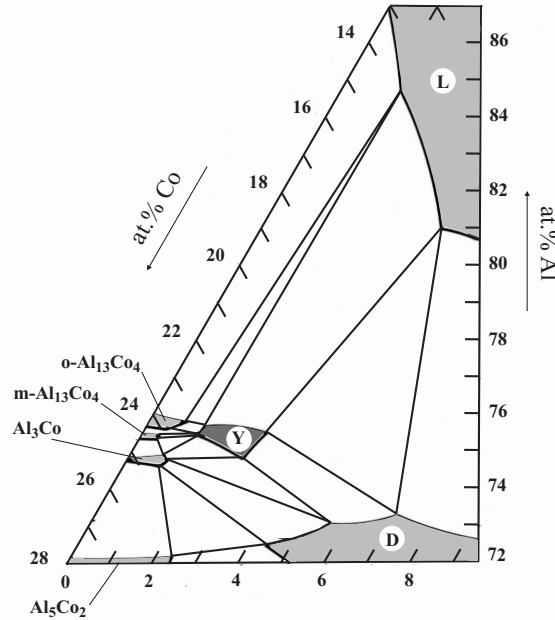


Abb. 2.8: Ausschnitt aus der Al-reichen Ecke des Phasendiagramms Al-Co-Ni bei 1050°C (nach [41]).

Danach liegen bei dieser Temperatur neben orthorhombischem $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$, die sogenannte Y-Phase und die dekadonale Phase mit der Al-reichen Schmelze im Gleichgewicht. $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ kann nach den Untersuchungen von Gödecke und Ellner [41] maximal 0.9 at.% Ni in der Struktur lösen.

Das Stabilitätsgebiet der Y-Phase erstreckt sich zwischen $\text{Al}_{75.6}\text{Co}_{23.2}\text{Ni}_{1.2}$ und $\text{Al}_{74.8}\text{Co}_{22.4}\text{Ni}_{2.8}$. Die Struktur der Y-Phase oder auch $\text{Al}_{13-x}(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_4$ mit $x = 0.9$ und $y = 0.12$ wurde von Zhang et al. [2] in der Raumgruppe $C2/m$ mit $a = 17.071(2)$ Å, $b = 4.0993(6)$ Å, $c = 7.4910(9)$ Å und $\beta = 116.17(1)^\circ$ (Pearson-Symbol: $mC34$ -1.8) beschrieben und ist homöotyp zur Struktur von $\text{Al}_{13}\text{Os}_4$ [45]. Ob es sich bei $\text{Al}_{13}(\text{Co},\text{Ni})_4$ um eine echte

2 Die ternären Systeme Al-Cr-Fe und Al-(Co,Cr,Fe)-Ni

ternäre Phase oder um die ternäre Erweiterung der Hochtemperaturphase von $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ handelt, welche durch die Addition von Nickel auch bei tieferen Temperaturen stabilisiert wird, bleibt unklar und wird in der Literatur kontrovers diskutiert ([41], [2]).

3 Kristallwachstum

Thermodynamisch bedeutet Kristallisation den Übergang eines Stoffes aus dem gasförmigen oder flüssigen in den kristallisierten Zustand. Nach den Gesetzen der Thermodynamik ist immer genau der Zustand der stabilste, der in Abhängigkeit von den Parametern Druck (p), Temperatur (T) und Zusammensetzung (für Mehrstoffsysteme) die kleinste Freie Enthalpie aufweist. Die Freie Enthalpie ist definiert als $G = H - TS$ mit der Enthalpie H (Wärmeinhalt eines Stoffes) und der Entropie S (Unordnungszustand eines Stoffes) und nimmt mit zunehmender Temperatur ab (siehe Abb. 3.1).

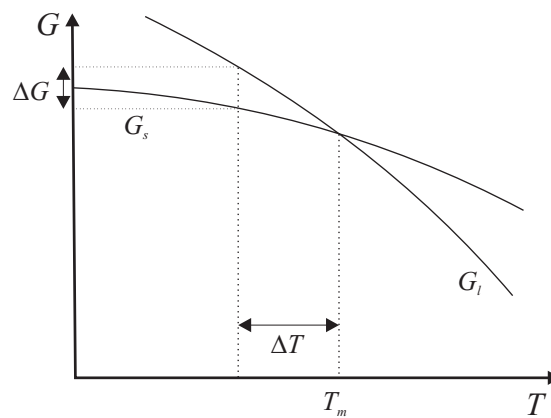


Abb. 3.1: Änderung der Freien Enthalpie G einer festen Phase (s) und einer flüssigen Phase (l) in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Abb. 3.1 ist die Änderung der Freien Enthalpie (G) in Abhängigkeit von der Temperatur für ein Einstoffsystem (für $p = \text{konstant}$) dargestellt.

Wird nun die flüssige Phase um einen Betrag ΔT unter ihren Schmelzpunkt T_m abgekühlt, so ist ΔG , welches für kleine Unterkühlungen (ΔT) proportional zur Gleichgewichtsüberschreitung $T_m - T$ ist, die Triebkraft, um die flüssige Phase in ihren kristallinen Zustand übergehen zu lassen. Es gilt

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S . \quad (3.1)$$

Am Schmelzpunkt T_m befinden sich flüssige und feste Phase im thermodynamischen Gleichgewicht und sie existieren stabil nebeneinander und damit wird $\Delta G = 0$.

Bei Temperaturen $T < T_m$ besitzt die feste Phase die geringere Freie Enthalpie (G_s) und ist die stabile Phase, bei Temperaturen $T > T_m$ ist $G_l < G_s$ und damit die flüssige Phase stabil.

Da bei Kristallisationsprozessen der Endzustand stärker geordnet ist als der Ausgangszustand, ist ΔS und damit auch ΔH negativ. Kristallisation ist ein exothermer Prozess, bei dem Kristallisationswärme frei wird.

3.1 Keimbildung

Beim Überschreiten des Gleichgewichtes bildet sich nicht sofort und spontan die neue Phase, sondern die Ausgangsphase bleibt zunächst in einem metastabilen Zustand der Unterkühlung (in Bezug auf eine Schmelze) oder Übersättigung (in Bezug auf Dampf bzw. eine Lösung) bestehen und bereits gebildete Subkeime lösen sich immer wieder auf. Erst bei bestimmten Überschreitungen kommt es zu einer spontanen Bildung von submikroskopischen Kristallpartikeln, die als Keime für die neue Phase fungieren und durch Wachsen die vorhandene Übersättigung oder Unterkühlung abbauen (homogene Keimbildung). Fremdpartikel, z.B. Staub, oder auch Erschütterungen können die Kristallisation ebenfalls in Gang setzen, wobei man dann von heterogener Keimbildung spricht.

Homogene Keimbildung

Als homogene Keimbildung bezeichnet man die spontane Keimbildung in einer bis zu diesem Zeitpunkt homogenen Phase. Ein Vorgang läuft dann spontan ab, wenn die Freie Enthalpie G des Systems dadurch abnimmt. Zur Änderung der Freien Enthalpie ΔG_K durch die Bildung eines Keimes tragen verschiedenen Terme bei, die in Abb. 3.2 graphisch dargestellt sind.

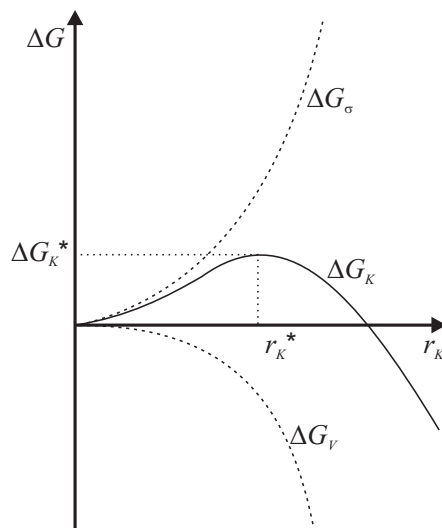


Abb. 3.2: Änderung der Freien Enthalpie ΔG_K bei der homogenen Keimbildung in Abhängigkeit des Radius r_K .

Dabei ist ΔG_V der absolute Betrag des Volumenanteils zur Freien Enthalpie. Da sich aus der übersättigten Phase eine Phase mit einer geringeren Freien Enthalpie bildet, ist der Beitrag von ΔG_V , der proportional der Stoffmenge bzw. dem Volumen des Keims ist, negativ. ΔG_σ ist der positive Oberflächenanteil, da bei der Entstehung des Keimes eine neue Phasengrenze entsteht, deren Grenzflächenenergie proportional zur Oberfläche des Keimes zunächst eine Erhöhung der Freien Enthalpie bedeutet.

Damit ergibt sich

$$\Delta G_K = -\Delta G_V + \Delta G_O . \quad (3.2)$$

Nimmt man den Keim als kugelförmig mit einem Radius r_K , einem Volumen $4\pi r_K^3$ und einer Oberfläche $4\pi r_K^2$ an, so ergibt sich für ΔG_K :

$$\Delta G_K = -\frac{4}{3}\pi r_K^3 \Delta g_v + 4\pi r_K^2 \sigma \quad (3.3)$$

mit Δg_v als der volumenspezifischen Freien Enthalpie und σ als spezifischer freier Grenzflächenenergie.

Zunächst überwiegt der Oberflächentherm ΔG_O , was eine Erhöhung der Freien Enthalpie des Systems bedeutet und Arbeit muss aufgebracht werden. Erst wenn ein Keim unter Aufwendung der kritischen Keimbildungsarbeit ΔG_K^* den kritischen Radius r_K^* erreicht, überwiegt der Volumenanteil ΔG_V und bereits gebildete Keime wachsen unter Erniedrigung der Freien Enthalpie des Systems weiter. Durch Differentiation von Gleichung 3.3 nach r_K ergibt sich für den kritischen Keimradius r_K^* :

$$r_K^* = \frac{2\sigma}{\Delta g_v} , (r_K^* \sim \frac{1}{\Delta T}) \quad (3.4)$$

und für die Keimbildungsarbeit ΔG_K^*

$$\Delta G_K^* = \frac{16}{3}\pi \frac{\sigma^3}{\Delta g_v^2} , (\Delta G_K^* \sim \frac{1}{\Delta T^2}) . \quad (3.5)$$

Da Δg_v für kleine Unterkühlungen proportional zur Gleichgewichtsüberschreitung ΔT ist, werden mit wachsender Überschreitung also sowohl r_K^* als auch ΔG_K^* kleiner und die Keimbildung begünstigt.

Die Anzahl der je Volumen- und Zeiteinheit gebildeten wachstumsfähigen Keime, die auch als Keimbildungsgeschwindigkeit, Keimbildungshäufigkeit oder Keimbildungsrate J bezeichnet wird, ist proportional zu einer Konzentration c_K^* kritischer Keime.

Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Keimen, die den kritischen Radius erreichen und zunächst die Freie Enthalpie ΔG_K um ΔG_K^* erhöhen, durch zufallsbedingte Fluktuationen ist proportional zu $\exp(-\Delta G_K^*/(kT))$, mit k als Boltzmann-Konstante, und man erhält für die Keimbildungsgeschwindigkeit

$$J = A \exp \left(-\frac{\Delta G_K^*}{kT} \right) . \quad (3.6)$$

Dabei ist A abhängig von der Häufigkeit, mit der ein Atom auf einen Keim trifft und von der Anzahl der Stellen in der Schmelze, an denen die Keimbildung mit der gleichen Wahrscheinlichkeit erfolgt. Sind alle Stellen in der Schmelze gleichberechtigt, so spricht man von homogener Keimbildung. Die Keimbildungshäufigkeit ist bei kleinen Überschreitungen ($\Delta T \rightarrow 0$) verschwindend klein, da r_K sehr groß ist, und zeigt erst bei Erreichen eines kritischen Wertes T^* einen steilen Anstieg. Nach Durchlaufen eines Maximums verringert sie sich wieder, da einerseits r_K nicht mehr weiter sinkt und andererseits die Atombeweglichkeit mit zunehmender Unterkühlung stark abnimmt.

Für die Einkristallzüchtung ist spontane Keimbildung unerwünscht, da zunächst eine relativ große Gleichgewichtsüberschreitung hergestellt werden muss, die Keimbildung dann

aber sehr vehement mit einer unerwünscht großen Anzahl an Keimen einsetzt, und die flüssige Phase kristallisiert gleichzeitig an mehreren Stellen. Um dies zu vermeiden, wird z.B. beim CZOCHRALSKI-Verfahren ein Keimkristall angeboten, an dem die Kristallisation schon bei geringer Überschreitung des Gleichgewichtes stattfindet.

Heterogene Keimbildung

Bei der heterogenen Keimbildung bilden sich die Keime an Fremdpartikeln (z.B. Staub), an den Gefäßwänden oder auf kristallinen oder nichtkristallinen Unterlagen (Substraten). Spielen zwischen Unterlage und Keim spezielle strukturelle Beziehungen eine Rolle, spricht man von Epitaxie. Da die Unterlage einen Teil der Oberfläche des Keimes bildet (siehe Abb.3.3), verringert sich die zur Keimbildung notwendig aufzubringende Oberflächenenergie.

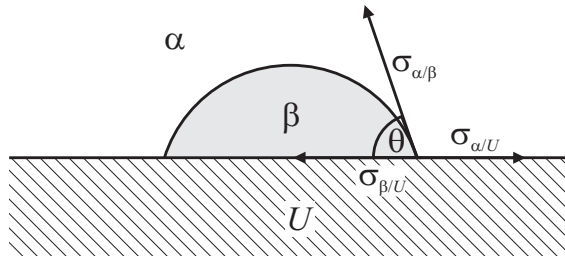


Abb. 3.3: Heterogene Keimbildung einer Kugelkappe auf einer ebenen Unterlage.

Wird der Keim als Kugelkappe mit dem Radius r angenommen, die mit einer Unterlage den Kontaktwinkel θ bildet, welcher von den an der Phasengrenze fest-flüssig auftretenden Grenzflächenspannungen $\sigma_{\alpha/\beta}$, $\sigma_{\beta/U}$ und $\sigma_{\alpha/U}$ abhängig ist, dann gilt im Gleichgewicht aufgrund der YOUNG'schen Randwinkelbeziehung

$$\sigma_{\alpha/\beta} \cos \theta = \sigma_{\alpha/U} - \sigma_{\beta/U} . \quad (3.7)$$

Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung ist die heterogene Keimbildung extrinsisch. Auch hier gilt

$$\Delta G_{K(het)} = -\Delta G_V + \Delta G_O . \quad (3.8)$$

Dabei gehen in den Volumenbeitrag zur Änderung der Freien Enthalpie nun das Volumen der Kugelkappe ein und damit wird

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} \pi r^3 \underbrace{\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4}}_{\text{Anteil der Kugelkappe}} \Delta g_v . \quad (3.9)$$

Die freie Grenzflächenenergie ΔG_O setzt sich aus dem Anteil der Kappenfläche und der Grundfläche des Keims zusammen und damit wird

$$\Delta G_O = 4\pi r^2 \frac{1 - \cos \theta}{2} \sigma_{\alpha/\beta} + \pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{\beta/U} - \sigma_{\alpha/U}) . \quad (3.10)$$

Für die kritische Keimgröße ergibt sich

$$r_{K(het)}^* = \frac{2\sigma_{\alpha/\beta}}{\Delta g_v} , \quad (3.11)$$

ist also formal gleich der kritischen Keimgröße bei der homogenen Keimbildung, setzt aber bei anderen Werten von Δg_v ein.

Für die Keimbildungsarbeit $\Delta G_{K(het)}^*$ auf einer Unterlage gilt:

$$\Delta G_{K(het)}^* = \frac{16}{3}\pi \frac{\sigma_{\alpha/\beta}^3}{\Delta g_v^2} \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (3.12)$$

erniedrigt sich also gegenüber der homogenen Keimbildungsarbeit um einen Faktor

$$f_\theta = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} (f_\theta \leq 1) \quad (3.13)$$

$$\Delta G_{K(het)}^* = \Delta G_{K(hom)}^* f_\theta . \quad (3.14)$$

Für $f_\theta = 1$ wird der Benetzungswinkel 180° , der Tropfen benetzt die Unterlage nicht: $\Delta G_{het} = \Delta G_{hom}$. Die Unterlage hat also keinen katalytischen Einfluss auf die Keimbildung. Für $\theta = 0^\circ$ ist die Benetzung vollständig. Bei einem Winkel $\theta = 90^\circ$ wird $\cos\theta = 0$ und damit $f_\theta = \frac{1}{2}$. Damit ist die Gestalt des Keimes auf einer ebenen Unterlage eine Halbkugel und die Oberflächenenergie, die im Vergleich zum homogenen Keim aufgebracht werden muss, gerade halbiert. Die heterogene Keimbildungsgeschwindigkeit J_{het} ist entsprechend der homogenen Keimbildungsgeschwindigkeit auch zunächst bei kleinen Überschreitungen verschwindend gering und steigt erst bei einem bestimmten kritischen Wert sehr steil an. Dieser liegt aber wegen der kleineren Keimbildungsarbeit $\Delta G_{K(het)}^*$ bei kleineren Werten von ΔT als für die homogene Keimbildung (siehe Abb. 3.4).

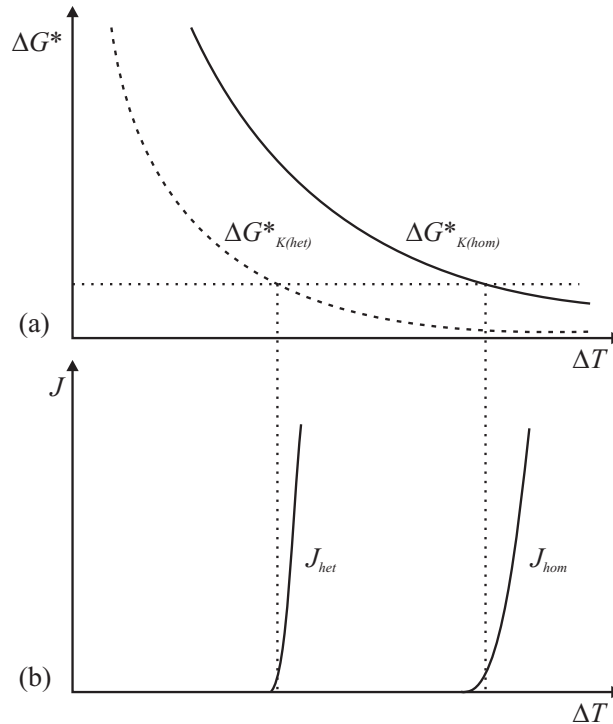


Abb. 3.4: (a) Änderung der Freien Enthalpie der Keimbildungsarbeit mit zunehmender Unterkühlung für homogene und heterogene Keimbildung und (b) die korrespondierenden Keimbildungsgeschwindigkeiten.

3.2 Wachstumsmechanismen

Ist ein Keim vorhanden, sei es durch homogene Keimbildung oder durch Anbieten eines Keimkristalls, kann Kristallisation vereinfacht als Verschiebung der fest-flüssig Phasengrenze beschrieben werden. Wachstumsprozesse finden an dieser Phasengrenze statt. Dabei werden die kinetischen Prozesse auf atomarer Ebene nur von den lokalen Bedingungen dort (lokale Temperatur, Zusammensetzung, kristallographische Orientierung, Krümmung der Phasengrenze) beeinflusst. Das Kristallwachstum ist ein komplexer Prozess, der einerseits vom Zustand der Grenzfläche und andererseits vom Zustand der molekularen Baueinheiten in der Nährphase abhängt. Im Gleichgewicht werden diese Baueinheiten, die einzelne Atome, Ionen, Moleküle oder auch große Atomcluster sein können, in gleichem Maße angelagert wie abgelöst. Kristallwachstum erfolgt also durch einen Überschuss von eingebauten gegenüber den abgebauten Atomen.

Molekularkinetisches Modell von KOSSEL und STRANSKI

Die molekularkinetische Theorie des Kristallwachstums geht zurück auf KOSSEL [46] und STRANSKI [47], die das Kristallwachstum bzw. das Auflösen eines Kristalls ausgehend von einer kubisch primitiven Modellstruktur erklärten. Nach diesem Modell wird ein Kristall aus Baueinheiten (in Abb. 3.5 als kleine Würfel dargestellt) aufgebaut und das Kristall-

wachstum lässt sich als eine periodische Anlagerung von diesen Baueinheiten beschreiben. Die Bindungskräfte zwischen diesen Bausteinen sind ungerichtet und fallen mit zunehmendem Abstand stark ab.

Für die Bausteine gibt es an der Oberfläche des Kristalls verschiedene Positionen, die für die Anlagerung energetisch unterschiedlich günstig sind (siehe Abb. 3.5).

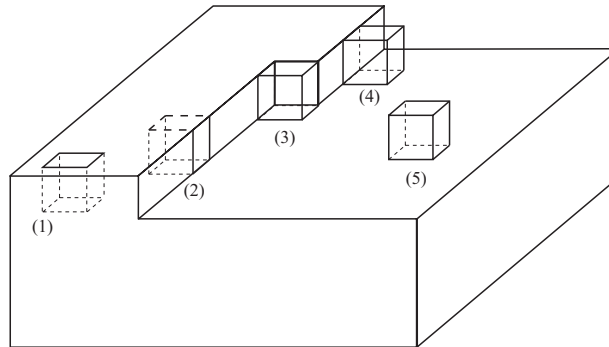


Abb. 3.5: Oberfläche eines einfachen kubischen Kristalls („KOSSEL-Kristall“), auf welcher die Atome oder Baueinheiten abhängig von der Lage, die besetzt wird, eine unterschiedliche Anzahl an nächsten Nachbarn im Kristall haben: (1) Leerstelle, (2) Kante, (3) Halbkristallage, (4) Stufe, (5) Adatom.

Die Anlagerung eines Atoms auf den verschiedenen Positionen (1) - (5) führt zu unterschiedlichem Energiegewinn. Diese Energiewerte lassen sich anhand eines einfachen Modells berechnen, woraus sich eine Rangfolge für die Anlagerung ergibt. Je größer die Anzahl an nächsten Nachbarn und damit an Bindungen, die eingegangen bzw. aufgebrochen werden müssen, desto größer ist die Energie, die beim Anlagern frei wird bzw. beim Abtrennen aufgewendet werden muss. Der Gewinn beim Anlagern eines Bausteins in ein Loch ist danach größer als der Gewinn bei der Anlagerung auf einer Fläche ((1) > ... > (5)).

Die für die Wachstumskinetik des Kristalls bedeutendste Position ist die Anlagerung eines Bausteins an die sogenannte Halbkristallage (engl.: *kink*), die auch als *wiederholbarer Schritt* bezeichnet wird. An dieser Position ist der Baustein genau halb so fest gebunden wie im Kristallinneren. Nur bei einer Anlagerung an diese Position wird die Oberfläche des Kristalls qualitativ nicht verändert, da immer wieder eine neue *kink*-Position entsteht. Beim Wachstum wird zunächst eine begonnene Kette komplettiert, bevor eine neue angefangen wird (dafür stellt Pos. (4) den günstigsten Platz dar). Eine neue Schicht kann über Pos. (5) begonnen werden, welches dann 2-dimensionaler Flächenkeimbildung entspricht. Je größer der Energiegewinn für eine bestimmte Position bzw. umgekehrt je größer die aufzuwendende Abtrennarbeit ist, um einen Baustein aus einer Position herauszulösen, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass diese Position im Gleichgewicht (eingebaute gleich abgetrennte Baueinheiten) durch einen Baustein besetzt ist. Daraus folgt, dass im oder in der Nähe des Gleichgewichts ein idealer Kristall von einer kleinen Anzahl atomar glatter Flächen einer bestimmten Art $\{hkl\}$ begrenzt ist. Bezogen auf die Gesamtenthalpie der Oberfläche stellt eine atomar glatte Fläche ohne Leerstellen und Adatome die bestmögliche Situation (geringste freie Oberflächenenthalpie) dar. Streng genommen gilt dieses Modell allerdings nur bei $T = 0$ K, da nur Bindungsenergien aber keine Entropieterme berücksich-

tig werden. Bei höheren Temperaturen $T > 0$ K kommt es durch die Bildung von Löchern und die Anlagerung von Bausteinen an die Oberfläche zu einer gewissen atomaren Aufrauung der Oberfläche.

Kriterien für die atomare Oberflächenrauigkeit

Welche Parameter den atomaren Zustand einer Kristalloberfläche bestimmen, wurde von JACKSON [48] anhand eines sog. Einschichtmodells untersucht, welches ähnlich KOSSELS Modell den atomaren Zustand der Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase betrachtet.

Die unterschiedlichen Stadien der Oberflächenaufrauung können anhand eines Besetzungsfaktors c beschrieben werden, der das Verhältnis von der Anzahl besetzter Oberflächenplätze zur Gesamtzahl der Oberflächenplätze einer bestimmten Fläche (hkl) angibt. Die Änderung der freien Energie ΔF einer zunächst atomar glatten Oberfläche mit einer Gesamtanzahl N an Oberflächenplätzen einer bestimmten Fläche (hkl), die sich aus der Anlagerung von Atomen/Molekülen an der Oberfläche ergibt, lässt sich berechnen aus:

$$\Delta F = NkT [\alpha \cdot c(1 - c) + c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] . \quad (3.15)$$

Der aus diesem Modell resultierende Faktor α ist gegeben durch:

$$\alpha = \frac{\varphi}{kT} \xi_{hkl} \quad (3.16)$$

mit k als Boltzmann-Faktor, φ als der latenten Kristallisationswärme pro Baustein, T als Umwandlungstemperatur und ξ_{hkl} als ein geometrischer Faktor, der die relative Anzahl der Bindungen innerhalb einer Fläche (hkl) angibt.

Diese auch als JACKSON-Faktor bekannte Größe α ist ein Maß für die Rauigkeit einer Grenzfläche. Gleichung 3.15 ist in Abb. 3.6 graphisch dargestellt.

Für Werte von $\alpha > 2$ ist das lokale Minimum von α bei

$$c \approx \exp(-\alpha) \quad (3.17)$$

was bedeutet, dass sich auf der Grenzfläche nur wenige Atome befinden, d.h. die Oberfläche ist atomar glatt. Für kleine Werte von $\alpha < 2$ ist das Minimum bei $c = 1/2$. Die Oberfläche ist also zur Hälfte mit Adatomen besetzt und damit atomar rau. Der kritische Wert ist $\alpha = 2$.

Eine große latente Kristallisationswärme, eine niedrige Umwandlungstemperatur und/oder eine kristallographisch dicht besetzte Grenzfläche erhöhen die Tendenz, eine atomar glatte Oberfläche zu bilden. Für das Wachstum aus der Schmelze ist in der Regel $\alpha < 2$, d.h. das Wachstum erfolgt über eine atomar rauhe Grenzfläche. Für Metalle, die aus einer flüssigen Phase kristallisieren, ist $\alpha < 2$ [48].

Beim Kristallwachstum aus einer Lösung ändert sich mit der Zusammensetzung auch die Liquidustemperatur. Das steht im Gegensatz zur Schmelze, die einen fixen Schmelzpunkt hat. Es kann also unter Umständen ein Übergang von atomar rauhem (für höhere Temperaturen) zu atomar glattem (für niedrigere Temperaturen) Wachstum auftreten. Der Faktor ξ_{hkl} , der die Anzahl der Bindungen innerhalb einer Fläche (hkl) angibt, wird groß, wenn die Fläche (hkl) eine dicht gepackte bzw. niedrig indizierte Fläche ist. Auf kristallographisch

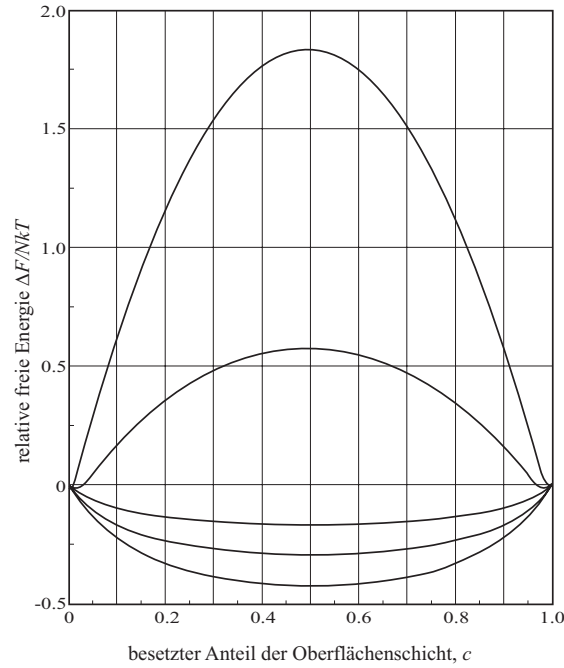


Abb. 3.6: Graphische Darstellung der relativen freien Energie $\Delta F/NkT$ als eine Funktion des Besetzungsfaktors c für verschiedene Werte von α .

ungünstigen Flächen wird also das Wachstum eher atomar rauh ablaufen. Diese Aussagen gelten grundsätzlich auch, wenn man kompliziertere Grenzschnittmodelle berücksichtigt.

Wachstum bei atomar rauher Phasengrenze

Für kleine Werte von α kann man annehmen, dass die Grenzfläche aus einer großen Anzahl an *kink*-Positionen besteht, an denen eine einfache Anlagerung von Baueinheiten möglich ist. In diesem Fall wird die Kristallisationsgeschwindigkeit proportional zur Gleichgewichtsüberschreitung, d.h. zur Unterkühlung ΔT :

$$v \sim k_1 \Delta T \quad (3.18)$$

mit k_1 als Proportionalitätsfaktor (kinetischer Faktor) [49, 50]. Dies ist auch als lineares Wachstumsgesetz oder kontinuierliches Wachstum bekannt. Diese auch nach WILSON und FRENKEL benannte Theorie [49, 50] setzt eine „ideale Rauigkeit“ voraus, d.h. alle Anlagerungsplätze, die auf der Oberfläche angeboten werden, sind gleichwertig. Da dies in der Realität nur bedingt erfüllt ist, muss man in der Regel mit geringeren Wachstumsgeschwindigkeiten rechnen, als durch die WILSON-FRENKEL-Theorie vorhergesagt wird.

Wachstum bei atomar glatter Phasengrenze

Ist nun die Oberfläche atomar glatt, so ist die Anzahl an energetisch günstigen Plätzen für die Anlagerung verschwindend gering. Sind durch die Realstruktur der Fläche mole-

kulare Stufen (z.B. durch Schraubenversetzungen) vorhanden, so erfolgt das Wachstum durch Anlagerung an diesen Stufen. Ist die Kristallfläche nicht gestört, so muss erst ein zweidimensionaler Keim oder Flächenkeim entstehen, an dem das weitere Wachstum erfolgen kann [51]. Die Anlagerung eines Bausteins an eine Oberfläche ist zunächst energetisch ungünstig und bis zu großen Gleichgewichtsüberschreitungen instabil. Ähnlich der homogenen Keimbildung (siehe Kapitel 3.1. Keimbildung) lässt sich für einen zweidimensionalen Keim, der sich auf der Oberfläche bildet, ein kritischer Radius (r^*) definieren, der mit zunehmender Gleichgewichtsüberschreitung kleiner wird. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist durch die Keimbildungshäufigkeit bestimmt. Sobald ein Flächenkeim gebildet ist, wird das laterale Auswachsen der Schicht sehr schnell erfolgen. Für die Kristallisationsgeschwindigkeit ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit von der Unterkühlung:

$$v \sim \exp(-k_2/\Delta T) \quad (3.19)$$

mit k_2 als einem konstanten Faktor (exponentielles Wachstumsgesetz).

Entsteht durch eine Versetzung auf einer sonst glatten Oberfläche eine Stufe, an der sich Bausteine kontinuierlich anlagern können, so ist immer eine Anlagerungsmöglichkeit vorhanden und es muss kein zweidimensionaler Flächenkeim gebildet werden. Hohe Versetzungsdichten sind sehr häufige Defekte in fast allen Kristallwachstumsprozessen. Im einfachsten Fall zieht eine sog. Schraubenversetzung Spiralenwachstum nach sich. Die dabei an der Oberfläche entstehende Stufe wächst nicht aus, sondern windet sich zu einer sog. Archimedes-Spirale auf. Die Bedeutung einer Schraubenversetzung für das Kristallwachstum wurde von FRANK [52] entdeckt und später von BURTON, CARBRERA und FRANK [53] zur Spiralwachstums- oder auch BCF-Theorie ausgebaut. Dabei hängt die Wachstumsgeschwindigkeit v folgendermaßen von der Unterkühlung ΔT ab:

$$v \sim k_3(\Delta T)^2 \quad (3.20)$$

mit k_3 als einer Materialkonstante (quadratisches Wachstumsgesetz).

Die Wachstumsgeschwindigkeit kann niemals den Wert des kontinuierlichen Wachstums überschreiten. Mit zunehmender Unterkühlung ΔT nimmt auch auf einer atomar glatten Fläche die Dichte an Stufen und *kink*-Positionen zu und erreicht den Wert einer atomar rauhen Fläche. Deswegen nähern sich die Kurven des exponentiellen und quadratischen Wachstums bei großem ΔT der Kurve des kontinuierlichen Wachstums an.

Morphologie

Im Prinzip ist die Anzahl der möglichen, an einem Kristall auftretenden Kristallflächen sowohl beim Aufbau als auch beim Abbau des Kristalls unbeschränkt. Es wird aber immer nur eine kleine Anzahl von Flächen beobachtet, da die Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Flächen unterschiedlich sind. Die Flächen, die die äußere Form eines natürlichen oder auch gezüchteten frei gewachsenen Kristalls begrenzen, zeichnen sich durch geringe Wachstumsgeschwindigkeiten aus und bilden die sog. Wachstumsform des Kristalls.

Dem gegenüber steht die sog. Gleichgewichtsform eines Kristalls, der sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet. Im allgemeinen sind an der Gleichgewichtsform mehrere kristallographische Formen $\{hkl\}$ beteiligt. Die Flächen besitzen den gleichen Dampfdruck. GIBBS [54] formulierte folgende Bedingung, welche besagt, dass die

gesamte freie Oberflächenenthalpie der an der Gleichgewichtsform beteiligten Flächen zu einem Minimum werden muss:

$$\sum \sigma_i F_i = 0 \quad (3.21)$$

mit σ_i als der spezifischen freien Oberflächenenthalpie (identisch mit der Oberflächenspannung) der Fläche i und F_i als deren Flächeninhalt. Da die Oberflächenspannung bei Kristallen anisotrop ist, stellt die Form mit der geringsten freien Oberflächenenthalpie ein Polyeder dar. Nach WULFF [55] ist die von GIBBS formulierte Bedingung gleichbedeutend mit der Aussage, dass ausgehend von einem bestimmten Punkt im Kristall die Abstände zu den verschiedenen Kristallflächen (hkl) proportional zu deren jeweiliger Oberflächenspannung sind. Der Anteil der Flächen an der Gleichgewichtsform und damit auch ihre morphologische Bedeutung nimmt mit zunehmender Oberflächenspannung ab.

Da sich die Oberflächenspannung nicht einfach bestimmen lässt und ihrerseits mit der Kristallstruktur korrespondiert, entwickelten HARTMANN und PERDOCK [56] die sog. PBC-Theorie, die eine Beziehung zwischen Struktur und Morphologie der Kristalle herstellt. Sie gehen von der Annahme aus, dass die Zeit, die benötigt wird, um eine Bindung zwischen einem Baustein und einer Kristallfläche einzugehen, mit zunehmender Bindungsenergie, d.h. der Energie, die beim Eingehen einer Bindung zwischen einem Baustein und der Kristallfläche frei wird, abnimmt und folglich die Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche mit zunehmender Bindungsenergie zunimmt. Je schneller also die Parallelverschiebung einer Fläche vom Wachstumszentrum ist, desto geringer wird ihre morphologische Bedeutung. Die Betrachtung der Bindungen im Kristall führte auf das Konzept der sog. PBC-Vektoren. Richtungen im Kristall, in denen starke Bindungsenergien auftreten (Ketten starker Bindungen¹, die sich durch den Kristall ziehen), werden also schneller wachsen und möglicherweise an morphologischer Bedeutung verlieren. Diese Ketten sind wie die Struktur periodisch und werden unter Angabe ihrer Richtung als PBC-Vektoren bezeichnet. Dabei werden die am Kristall auftretenden Flächen in drei Klassen unterteilt: (a) die F-Flächen² sind parallel zu zwei oder mehr PBC-Vektoren, (b) die S-Flächen³ verlaufen parallel zu einem PBC-Vektor und (c) die sog. K-Flächen⁴, die zu keinem PBC-Vektor parallel sind und morphologisch sehr selten oder überhaupt nicht auftreten. Die Anlagerung eines Bausteins an eine K-Fläche entspricht dem wiederholbaren Schritt (*kink*-Position) im Modell von KOSSEL und STRANSKI (siehe Abschnitt: „Molekularkinetisches Modell von KOSSEL und STRANSKI“).

3.3 Transportvorgänge

Transportvorgänge spielen neben den molekularkinetischen Vorgängen an der Wachstumsfront bei der Kristallisation eine wichtige und unter Umständen geschwindigkeitsbestimmende Rolle. Der langsamste Teilschritt bestimmt dabei die Kristallisationsgeschwindigkeit. Man unterscheidet Transportvorgänge und Einbauvorgänge, die in der Nähe der Phasengrenze eng miteinander verbunden sind. Bestimmen die Einbauvorgänge die Wachstumsgeschwindigkeit, so spricht man von einem kinetischen Regime, sind die Transport-

¹engl.: *periodic bond chain*

²engl.: *flat faces*

³engl.: *stepped faces*

⁴engl.: *kink faces*

vorgänge geschwindigkeitsbestimmend von einem Diffusionsregime. Zu den Transportvorgängen gehört neben dem Materialtransport aus der umgebenden Phase zum Kristall, der durch Konvektion oder Diffusion erfolgen kann, auch der Wärmetransport und insbesondere der Transport der Kristallisationswärme. Zu den Einbauvorgängen zählt neben dem Einbau der Teilchen auch der Transport der auf die Grenzfläche treffenden Bausteine zur energetisch günstigsten Position entlang der Oberfläche. Im Fall von Mehrstoffsystemen unterscheidet sich im allgemeinen die Zusammensetzung der Ausgangsphase von der Kristallphase, so dass neben dem Transport zur Phasengrenze auch die Anreicherung einer Komponente vor der Phasengrenze und deren Transport weg vom wachsenden Kristall berücksichtigt werden muss. Durch die Änderung der Entropie ΔS bei der Kristallisation wird latente Kristallisationswärme frei, die von der Phasengrenze durch die Ausgangs- oder auch durch die Kristallphase abtransportiert werden muss. Neben der Wärmeleitung spielen auch Wärmestrahlung und Konvektion eine Rolle. Für das Wachstum von metallischen Phasen, das überwiegend über eine atomar rauhe Grenzfläche erfolgt, sind vor allem die Transportvorgänge an der Phasengrenze entscheidend für die Wachstumsgeschwindigkeit.

Stofftransport

Da das Kristallwachstum ein endlicher Prozess ist, der mit einer gewissen Geschwindigkeit abläuft, wird sich bei der Kristallisation in einem Mehrstoffsystem die Komponente vor der Phasengrenze anreichern, von der weniger in den Kristall eingebaut wird, als in der flüssigen Phase vorhanden ist. Der Transport dieser Komponente weg vom wachsenden Kristall erfolgt in der Nähe der flüssig-fest-Phasengrenze durch Diffusion [57]. Im Fall der Kristallzüchtung aus der Schmelze bestimmt die Schmelzpunktisotherme die Form der Phasengrenzfläche und wird in der nachfolgenden Diskussion als (makroskopisch) eben angenommen.

Experimente zeigen, dass für den diffusiven Massentransport der Materialfluss in Abwesenheit von einem signifikanten Temperatur- und Druckgradienten und ohne Einwirkung äußerer Kräfte annäherungsweise proportional zum Konzentrationsgradienten ist (1. FICK'sches Gesetz) [58]:

$$J = -D\left(\frac{dc_L}{dz}\right)_{z=0} \quad (3.22)$$

mit $\frac{dc_L}{dz}$ als Konzentrationsgradient in der flüssigen Phase parallel zur Diffusionsrichtung, D als Diffusionskoeffizient und z als Entfernung zur Phasengrenze. Das negative Vorzeichen deutet an, dass die Diffusion in Richtung geringerer Konzentration erfolgt.

Da an der Phasengrenze weder Masse erzeugt wird noch verschwindet, gilt bei $z = 0$ die Kontinuitätsgleichung:

$$v(c_L - c_S) = -D\frac{dc_L}{dz} . \quad (3.23)$$

Die Kontinuitätsgleichung beschreibt das Gleichgewicht zwischen der Anreicherung einer Komponente $c_L - c_S$ vor der Wachstumsfront eines Kristalls, der mit einer konstanten Geschwindigkeit v wächst, und dem Abtransport dieser Komponente durch Diffusion.

Der Konzentrationsverlauf, der sich für die Konzentration dieser Komponente in der flüssigen Phase ergibt, ist in Abb. 3.7 dargestellt:

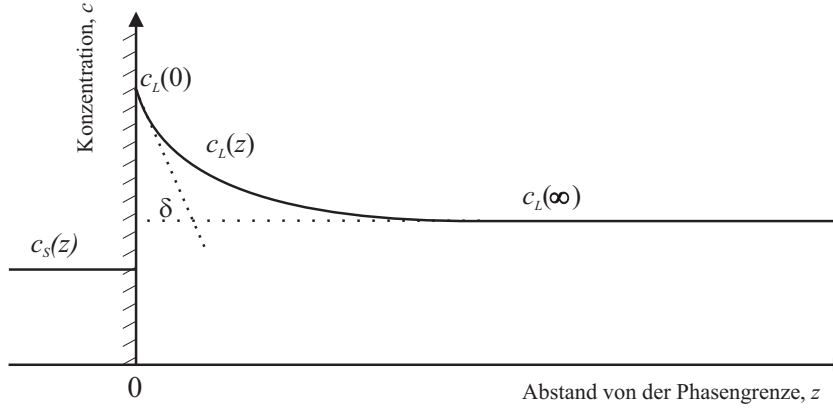


Abb. 3.7: 1-dimensionales Konzentrationsprofil $c_L(z)$ in einer Schmelze nahe der Phasengrenze, die sich mit einer konstanten Rate v in Richtung z verschiebt.

c_L steigt also bis $z = 0$ von einem Wert $c_L(\infty)$ (Konzentration in der flüssigen Phase weit weg von der Phasengrenze) auf einen Wert $c_L(0)$ (Konzentration der Komponente an der Phasengrenze) innerhalb eines Abstands δ von der Phasengrenze an, und es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$c_L(z) = c_L(\infty) \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{v}{D}z\right) \right]. \quad (3.24)$$

$\delta = D/v$ hängt vom Grad der Durchmischung in der flüssigen Phase ab und gibt vor der Phasengrenze, an der der Konzentrationsausgleich nur durch Diffusion möglich ist (sog. *stagnant-film* Modell), das Verhältnis des Diffusionskoeffizienten zur Wachstumsgeschwindigkeit an [59].

k_0 beschreibt den sogenannten Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten, der das Verhältnis der Konzentration einer Komponente im Kristall zu der in der Ausgangsphase ($k_0 = \frac{c_S}{c_L}$) im thermodynamischen Gleichgewicht angibt. Da aber Kristallzüchtungsexperimente immer mit einer gewissen Gleichgewichtsüberschreitung verbunden sind und mit endlicher Geschwindigkeit ablaufen, definiert man einen effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff} . Anders als beim Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten spielt hier nun die Zusammensetzung der Schmelze in einiger Entfernung zur Phasengrenze eine Rolle, welche sich von der Zusammensetzung der flüssigen Phase an der Phasengrenze, an der Gleichgewichtsbedingungen angenommen werden, unterscheidet. Der Unterschied zwischen k_{eff} und k_0 ergibt sich also durch das Problem des Materialtransportes. k_{eff} ist deshalb abhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit sowie den Transportvorgängen wie Diffusion und Konvektion in der Ausgangsphase und ist mit k_0 , der Wachstumsgeschwindigkeit v , dem Diffusionskoeffizient D und δ als Dicke der Diffusionsgrenzschicht durch folgende Beziehung verknüpft [57]:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-v\delta/D)}. \quad (3.25)$$

Für geringe Wachstumsgeschwindigkeiten ($v \rightarrow 0$) und eine gute Durchmischung der flüssigen Phase geht $\delta \rightarrow 0$ und damit wird $k_{eff} \approx k_0$. Für $v \rightarrow \infty$ geht $k_{eff} \rightarrow 1$.

Direkt an der Phasengrenze erfolgt der Stofftransport der überschüssigen Komponente weg vom wachsenden Kristall durch Diffusion. Die Dicke der Diffusionsgrenzschicht δ hängt von der Stärke der Konvektion in der flüssigen Phase ab, welche wiederum von Parametern wie etwa Temperaturgradienten, der Form des Züchtungstiegels, der Wachstumsgeschwindigkeit etc. beeinflusst wird.

Auftriebs(*buoyancy*)-Konvektion wird allein durch die Schwerkraft verursacht. Dabei unterscheidet man zwischen thermischer Konvektion, wenn die Dichteunterschiede allein durch Temperaturunterschiede hervorgerufen werden und solutaler Konvektion, wenn Konzentrationsunterschiede eine unterschiedliche Dichte der flüssigen Phase verursachen. Konvektion, die durch die Rotation von Keim oder Tiegel entsteht, wird als erzwungene Konvektion bezeichnet. In ausreichender Entfernung zur Phasengrenze nimmt der Beitrag der Konvektion zur Durchmischung der Schmelze zu. Mechanisches Rühren der Schmelze, um eine möglichst gute Durchmischung zu erreichen, wird die Dicke der Diffusionsgrenzschicht zwar verringern, aber die Bildung nicht verhindern.

Wärmetransport

Bei der Kristallisation wird latente Wärme, die sogenannte Kristallisationswärme frei, die lokal die Temperatur an der Phasengrenze ändert und von dort abtransportiert werden muss. Der Transport von Wärme ist um Größenordnungen schneller als diffusiver Materialtransport. Bei den im nachfolgenden Kapitel beschriebenen Züchtungsverfahren ist die flüssige Phase heißer als der wachsende Kristall, so dass sowohl die durch den Kristallisationsprozess entstehende latente Kristallisationswärme als auch der Wärmefluss zur Grenzfläche fest-flüssig, der durch den Temperaturgradienten in der flüssigen Phase entsteht, durch den Kristall abgeführt werden müssen (siehe Abb. 3.8).

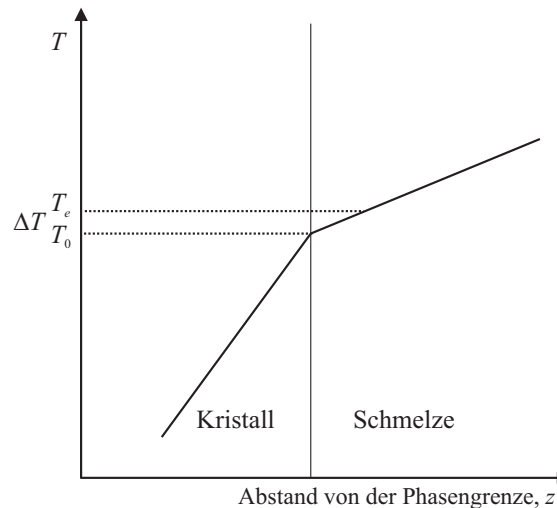


Abb. 3.8: Temperaturverlauf bei der Kristallzüchtung aus der Schmelze. T_e ist die Gleichgewichtstemperatur, T_0 die Temperatur an der Phasengrenze und $\Delta T = T_e - T_0$ die Unterkühlung.

Die Temperatur als Parameter bestimmt neben der Kristallisationskinetik auch Materialeigenschaften wie Dichte, Viskosität und Diffusionskoeffizienten. Der Temperaturgradient

in der flüssigen Phase kann durch Wärmeleitung sowie natürliche oder erzwungene Konvektion sehr gering werden. Die aus dem Wärmetransport resultierende Temperaturverteilung ist ausschlaggebend für die Position, Form und auch die Morphologie der Wachstumsfront. Die Position der Phasengrenze fest-flüssig wird durch die Temperaturgradienten stabilisiert. Die Bedingung für den Wärmefluss an der Phasengrenze wird durch folgende Gleichung beschrieben [60]:

$$K_L \left(\frac{dT}{dz} \right)_L + Lv = K_S \left(\frac{dT}{dz} \right)_S . \quad (3.26)$$

Die positive Richtung von z gibt die Richtung der fortschreitenden Wachstumsfront, K ist die thermische Leitfähigkeit in der flüssigen (L) bzw. in der festen (S) Phase und v die Wachstumsgeschwindigkeit. An einer freien Schmelzoberfläche wird Wärme an die umgebende Atmosphäre sowohl durch Konvektion in der Gasphase als auch durch Strahlung abgegeben.

3.4 Realstruktur gezüchteter Kristalle

Alle natürlichen und synthetischen Einkristalle weichen vom idealen Kristallbau mehr oder weniger ab. Sie enthalten Gitterstörungen (Baufehler), die auf verschiedene Ursachen wie z.B. chemische Verunreinigungen oder thermische Schwankungen während des Züchtungsprozesses zurückzuführen sind.

Defekte

Als Defekte werden Störungen im 3-dimensionalen, periodischen Aufbau eines Kristalls bezeichnet, die man nach den Dimensionen ihrer Ausdehnung im Kristall unterscheidet. Zu den sog. Punktdefekten werden Leerstellen, Fremd- und Zwischengitteratome gezählt. Eindimensionale Gitterstörungen stellen Stufen- und Schraubenversetzungen dar. Die Konzentration dieser Versetzungen in einem Kristall kann aus der Gesamtlänge aller Versetzungslinien geteilt durch das Volumen des Kristalls berechnet werden und liegt zwischen 10^2 cm^{-2} für recht perfekte Kristalle wie z.B. Silicium und 10^8 cm^{-2} für viele Metalkristalle [61]. Die Aneinanderreihung von vielen Einzelversetzungen kann zu großräumigen Verzerrungen und Diskontinuitäten des Kristallgitters führen. Versetzungsdichten zwischen 10^6 cm^{-2} und 10^8 cm^{-2} entsprechen einer Gesamtlänge der Versetzungslinien von 10 bis 10^3 km/cm^3 [62]. Bei großen Versetzungsdichten sind die Versetzungslinien miteinander verknüpft, so dass man auch von einem Versetzungsnetzwerk spricht. Durch flächenhafte Versetzungsanordnungen können sog. Kleinwinkelkorngrenzen entstehen. Der Orientierungsunterschied zwischen den einzelnen Bereichen ist dabei nur einige Winkelminuten bis wenige Grad. Beträgt die Missorientierung der Individuen mehrere Grad ($> 4^\circ$) so spricht man von Großwinkelkorngrenzen. Folgt die Verwachsung zweier Individuen mit einer definierten Orientierungsbeziehung, bezeichnet man dies als Verzwillingung.

Segregation

Wie bereits im Kapitel 3.3 „Transportvorgänge“ eingeführt, wird sich bei der Kristallisation in einem Mehrstoffsystem die Zusammensetzung des Kristalls (c_S) in der Regel von der Zusammensetzung der Ausgangsphase (c_L) unterscheiden, was mit einem Segregationskoeffizienten k beschrieben werden kann: $c_S = k \cdot c_L$. Abhängig von der Wachstumsgeschwindigkeit und den Bedingungen des Materialtransportes kann man für k entweder den effektiven Verteilungskoeffizienten k_{eff} (nach Gl. 3.25) oder den Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten k_0 einsetzen. In beiden Fällen ändert sich aber durch die inkongruente Kristallisation auch die Zusammensetzung der flüssigen Phase und damit für jede nächste zu kristallisierende Schicht die Ausgangsbedingung. Ist für eine Komponente $k < 1$, so reichert sich diese Komponente im Verlauf der Züchtung nicht nur vor der Phasengrenze sondern auch in der Schmelze an. Damit ändert sich mit fortschreitender Kristallisation auch die Konzentration dieser Komponente im wachsenden Kristall. Für das Wachstum eines stabförmigen Kristalls aus einem endlichen Schmelzvolumen, das zu Beginn der Züchtung vollständig flüssig war (sog. Normalerstarrung), ergibt sich, unter der Annahme, dass die flüssige Phase perfekt durchmischt ist und in der festen Phase kein Konzentrationsausgleich durch Diffusion stattfindet, für den Konzentrationsverlauf dieser Komponente nach SCHEIL [63] folgende Verteilungsfunktion:

$$c_S(z) = k c_0 \left(1 - \frac{z}{L}\right)^{k-1} \quad (3.27)$$

mit z/L als Verhältnis von bereits kristallisiertem Teil zur Gesamtlänge und c_0 als Anfangsschmelzzusammensetzung. In Abb. 3.9 ist die Verteilungsfunktion für die Normalerstarrung für $k < 1$ dargestellt.

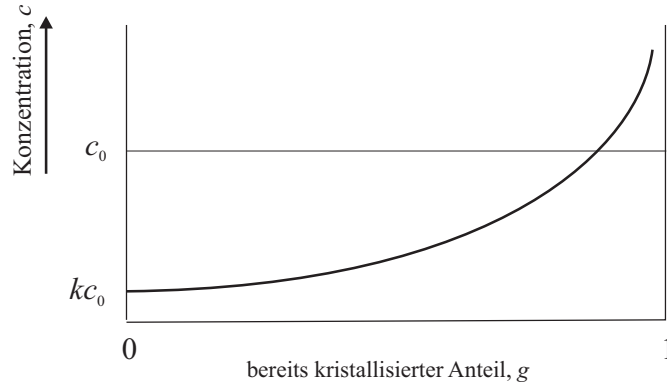


Abb. 3.9: Verteilungsfunktion der Normalerstarrung für einen Verteilungskoeffizienten $k < 1$. Aufgetragen ist die Konzentration einer Komponente in der festen Phase (kc_L) gegen den bereits kristallisierten Anteil $g = z/L$ des Gesamtschmelzvolumens.

Für eine ebene Wachstumsfront kann die radiale Elementverteilung als homogen angenommen werden. Ist die Wachstumsfront aufgrund einer leicht gekrümmten Schmelzpunktsisotherme gebogen (sei es konvex oder konkav), aber die makroskopische Wachstumsrichtung verläuft nach wie vor in einer Richtung, tritt neben der Diffusion in Wachstumsrichtung

auch eine laterale Diffusion der vor der Phasengrenze angereicherten Komponente auf. Das kann zu chemischer Inhomogenität auch in radialer Richtung führen. Je stärker die Grenzfläche gekrümmt ist, desto größer ist der Grad der chemischen Segregation zwischen Kristallzentrum und Kristallrand [64].

Konstitutionelle Unterkühlung

Der in Gleichung 3.24 beschriebene Konzentrationsverlauf einer Komponente in der flüssigen Phase hat aufgrund ihrer Anreicherung vor der Wachstumsfront auch eine ortsabhängige Änderung der Liquidustemperatur T_L zur Folge. Nimmt man die Steigung der Liquiduskurve als konstant an ($m = -dT_L/dc_L$) so lässt sich der Verlauf der Liquidustemperatur vor der Phasengrenze in Abhängigkeit von der Konzentration der betreffenden Komponente und dem Ort z berechnen. Der Verlauf der Liquidustemperatur $T_L(z)$ im Vergleich mit der Konzentration $c_L(z)$ ist in Abb. 3.10 dargestellt.

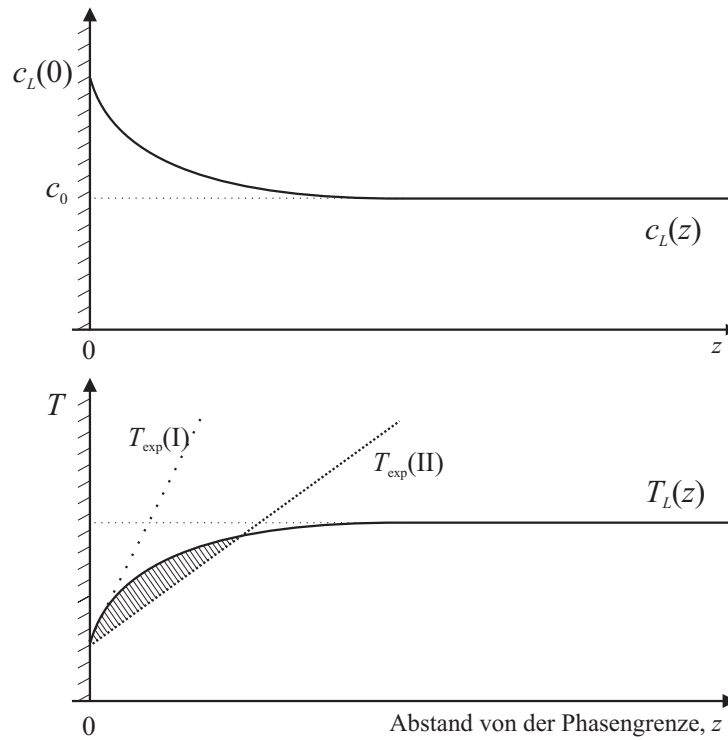


Abb. 3.10: oben: Konzentrationsverlauf einer Komponente, die sich vor der Phasengrenze anreichert ($c_L(z)$); unten: Verlauf der Liquidustemperatur $T_L(z)$ vor der Phasengrenze; mögliche Temperaturgradienten in der Schmelze $T_{\text{exp}}(\text{I})$ und $T_{\text{exp}}(\text{II})$, die das Kriterium der konstitutionellen Unterkühlung erfüllen bzw. verletzen.

Die Temperatur an der Wachstumsfront muss, um die Kristallisation zu ermöglichen, mit der erniedrigten Liquidustemperatur übereinstimmen. $T_{\text{exp}}(\text{I})$ und $T_{\text{exp}}(\text{II})$ sind zwei mögliche Varianten für den Verlauf der tatsächlichen Temperatur in der Schmelze vor der

3 Kristallwachstum

Wachstumsfront. Ist

$$\text{grad } T_{\text{exp}} \leq \frac{dT_L}{dz} , \quad (3.28)$$

spricht man von konstitutioneller Unterkühlung und eine zunächst makroskopisch ebene Wachstumsfront wird instabil. Ein kleiner Vorsprung auf der Wachstumsfront, der sich durch irgendeine Störung gebildet hat, reicht dann in ein Gebiet stärkerer Unterkühlung hinein und wird schneller wachsen als seine Umgebung. Zur Vermeidung der konstitutionellen Unterkühlung haben TILLER et al. [65] unter Berücksichtigung von Gl. 3.25 und der Steigung m der Liquiduskurve folgende Bedingung formuliert:

$$\frac{\text{grad } T_{\text{exp}}}{v} \geq \frac{m c_0 (1 - k_0)}{D k_0} . \quad (3.29)$$

Aus dieser auch als TILLER-Kriterium bekannten Bedingung lässt sich eine maximal mögliche Wachstumsgeschwindigkeit für die Kristallisation aus einer mehrkomponentigen Schmelze mit der Ausgangszusammensetzung c_0 ableiten. Obwohl dieses Kriterium für ein reines Diffusionsregime in der flüssigen Phase formuliert wurde, bleibt das Problem der konstitutionellen Unterkühlung auch bestehen, wenn die flüssige Phase durch Konvektion intensiv durchmischt wird, da in der Nähe der festen Phase allein Diffusion für den Materialtransport verantwortlich ist. Überschreitet die Wachstumsgeschwindigkeit den kritischen Wert, wird eine ebene Wachstumsfront instabil und es kann zur Ausbildung von sog. Dendriten oder Lösungsmiteinschlüssen im Kristall kommen.

4 Kristallzüchtung

Von den verschiedenen für die Einkristallzüchtung aus einer Schmelze zur Verfügung stehenden Methoden hat sich besonders die CZOCHRALSKI-Methode zur Züchtung komplexer metallischer Phasen aus nicht-stöchiometrischen Schmelzen bewährt. Die CZOCHRALSKI-Methode ist eines der am besten untersuchten Züchtungsverfahren zur Züchtung großer Einkristalle aus der Schmelze, gerade auch im industriellen Maßstab. Sie bietet zahlreiche Vorteile wie z.B. eine gute Durchmischung der Schmelze und die Möglichkeit, den Kristall während der Züchtung zu beobachten.

Neben der CZOCHRALSKI-Methode wurde auch das BRIDGMAN-Verfahren zur Untersuchung der Kristallisationsreihenfolge in den jeweiligen Systemen verwendet. Bei beiden Züchtungsmethoden ist zu Beginn der Züchtung das Ausgangsmaterial komplett erschmolzen, so dass sich für die einzelnen Komponenten eine Konzentrationsverteilung nach der Normalerstarrungsfunktion (siehe Gl. 3.27) ergibt. Beide Züchtungsverfahren werden deshalb auch als sogenannte Normalerstarrungsverfahren oder Züchtungsverfahren durch gerichtete Erstarrung bezeichnet. Ob die Züchtung aus einer kongruenten oder einer nicht-stöchiometrischen Schmelze oder sogar aus einer Lösung erfolgt, ist für die Bezeichnung des Züchtungsverfahrens nicht relevant.

Die Züchtung der für diese Arbeit relevanten inkongruent schmelzenden Phasen erfolgte aus stark nicht-stöchiometrischen Schmelzen bzw. aus Al-reichen Lösungen. Im Vergleich zur Züchtung aus einer stöchiometrischen Schmelze nimmt die Komplexität der Transportbedingungen an der Phasengrenze und der wachstumskinetischen Vorgänge auf der Grenzfläche zu, je mehr sich die Zusammensetzung der Schmelze von derjenigen der festen Phase unterscheidet. Je größer die Abweichung, desto höher ist die Konzentration der sich an der Phasengrenze anreichernden Komponente, desto geringer sind die möglichen Wachstumsgeschwindigkeiten im Vergleich zur Züchtung aus stöchiometrischen (kongruenten) Schmelzen [66].

Der Übergang von einer nicht-stöchiometrischen Schmelze in eine Lösung in Bezug auf die Zusammensetzung ist nicht exakt definiert, sondern fließend. In einer Lösung bildet das Lösungsmittel (die Überschussskomponente) einen größeren Anteil an der Nährlösung des Kristalls als in einer nicht-stöchiometrischen Schmelze [67].

Durch die Züchtung aus Al-reichen Lösungen ergeben sich für beide Züchtungsmethoden einige Besonderheiten, auf deren Auswirkungen für die Züchtung im Folgenden zunächst allgemein und bei der Erläuterung der einzelnen Verfahren dann spezieller eingegangen werden soll.

4.1 Kristallzüchtung aus Al-reichen Lösungen

Die in den jeweiligen Systemen interessanten binären Phasen und ihre ternären Erweiterungen können aus Al-reichen Lösungen jeweils unterhalb ihrer peritektischen Umwandlungstemperatur gezüchtet werden. Aluminium ist in allen Systemen das Lösungsmittel.

Die Schmelztemperatur T_m bei der Züchtung einer kongruent schmelzenden Verbindung wird bei der Züchtung aus einer nicht-stöchiometrischen Schmelze bzw. aus einer Lösung durch eine Liquidustemperatur T_L ersetzt. Die Liquidustemperaturen dieser Phasen liegen unterhalb der Schmelzpunkte ihrer jeweils höchstschmelzendsten Komponente.

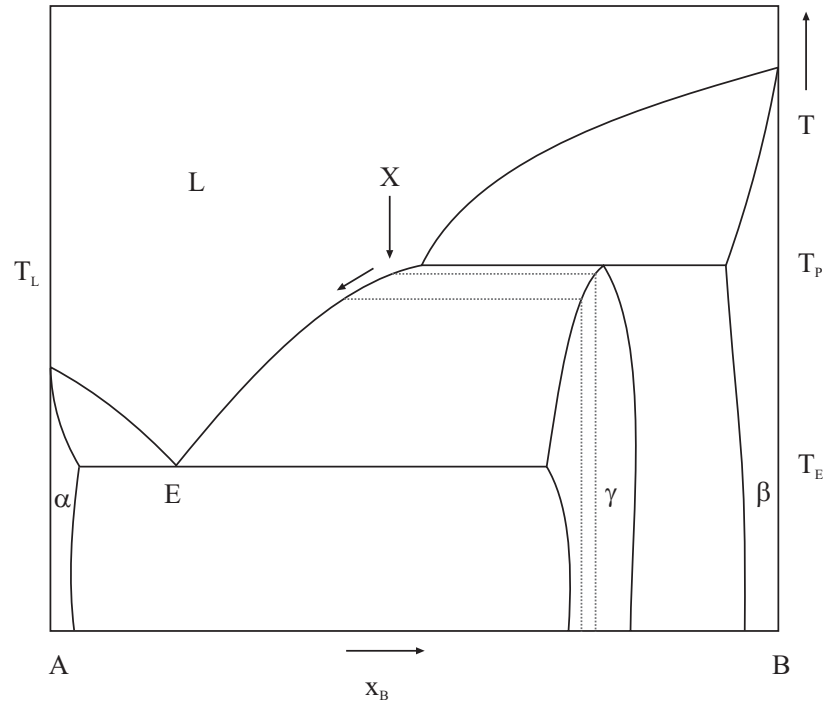


Abb. 4.1: Skizze eines binären Phasendiagramms.

Anhand eines skizzierten binären Systems (siehe Abb. 4.1) sollen die Vorgänge im Verlauf der Züchtung erläutert werden. Nach der GIBBS'schen Phasenregel ist die Zahl der Komponenten und die maximal mögliche Anzahl der miteinander im Gleichgewicht liegenden Phasen voneinander abhängig. Unter Vernachlässigung des Dampfdruckes gilt

$$P + F = K + 1 \quad (4.1)$$

wobei P die Anzahl der Phasen, F die vorhandenen Freiheitsgrade (Temperatur und Zusammensetzung) und K die Anzahl der Komponenten angeben. In einem zweikomponentigen System ($K = 2$) können also maximal drei, in einem ternären System ($K = 3$) höchstens vier Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen. Das in Abb. 4.1 skizzierte System beinhaltet insgesamt drei thermodynamisch stabile Phasen: α , β und γ . Die Phase α zeigt eine gewisse Löslichkeit für die Komponente B und die Phase β kann einen bestimmten Anteil der Komponente A in die Struktur einbauen. Sowohl die Phase α als auch die Phase β stellen eine feste Lösung bzw. einen Mischkristall dar. Das Gebiet der Phase γ weist eine gewisse Breite auf und ist für die Züchtung aus der Schmelze nur unterhalb ihrer peritektischen Umwandlungstemperatur T_p zugänglich.

Wird eine nicht-stöchiometrische Schmelze oder Lösung mit einer Ausgangszusammensetzung X abgekühlt, so kristallisiert bei Erreichen ihrer Liquidustemperatur T_L ein Kristall der Phase γ mit einer Zusammensetzung $A_{1-x_B}B_{x_B}$. Die Liquidustemperatur kann durch die Wahl der Zusammensetzung der Ausgangsschmelze beeinflusst werden. Durch die Kristallisation wird der Schmelze Komponente B entzogen und gleichzeitig nimmt der relative Gehalt an Komponente A in der flüssigen Phase zu. Dadurch sinkt die Liquidustemperatur der flüssigen Phase und eine erneute Kristallisation kann erst bei einer entsprechend tieferen Temperatur stattfinden. Die Zusammensetzung der Schmelze ändert sich gemäß dem Verlauf der Liquiduskurve und die damit im Gleichgewicht stehende Zusammensetzung der festen Phase folgt dem Verlauf der Soliduskurve. Da die Phase γ keine Strichverbindung mit fester Zusammensetzung ist, sondern eine gewisse Phasenbreite aufweist, sind Segregationseffekte in axialer Richtung des Kristalls zu erwarten. Erreicht die flüssige Phase durch die ständige Änderung ihrer Zusammensetzung und der damit verbundenen Temperaturerniedrigung das Eutektikum (T_E), so liegen an diesem non-varianten Punkt ($F = 0$) die flüssige Phase mit der entsprechenden Zusammensetzung mit der Phase γ und der Phase α im Gleichgewicht und der Kristallisationsvorgang ist beendet.

Übertragen auf die Züchtung der Al-reichen komplexen metallischen Phasen bedeutet dies konkret eine Anreicherung des Lösungsmittels Aluminium in der flüssigen Phase, da der effektive Verteilungskoeffizient von Aluminium im interessanten Temperaturbereich $k_{eff} < 1$ ist. Es wird also weniger Aluminium in den Kristall eingebaut als in der Lösung angeboten wird. Dadurch reichert sich Aluminium im Verlauf der Züchtung vor der Phasengrenze an. Die Züchtungsgeschwindigkeiten müssen deswegen entsprechend gering gewählt werden, um den Abtransport der Überschusskomponente weg von der Phasengrenze zu gewährleisten. Überschreitet die Wachstumsgeschwindigkeit einen kritischen Wert (folglich TILLER-Kriterium Gl. 3.29), so kann es zu Lösungsmiteinschlüssen im wachsenden Kristall kommen.

4.2 BRIDGMAN-Methode

Dieses Verfahren zur Züchtung von Kristallen aus der Schmelze durch gerichtete Erstarrung in einem vertikalen Tiegel wurde von PERCY WILLIAMS BRIDGMAN ursprünglich für die Züchtung von Metallen mit niedrigem Schmelzpunkt entwickelt [68]. Das Verfahren wurde von STOCKBARGER durch die Einführung eines Zwei-Zonen-Ofens modifiziert [69], in dem die einzelnen Temperaturzonen unabhängig voneinander geregelt werden können, so dass der axiale Gradient an der fest-flüssig-Phasengrenze größer sein kann, als dies normalerweise bei der Züchtung nach dem BRIDGMAN-Verfahren möglich ist. Das Verfahren wird deswegen oft auch BRIDGMAN-STOCKBARGER-Methode bezeichnet. Wie in allen Kristallzüchtungsverfahren müssen die verwendeten Apparaturen den spezifischen Eigenschaften des Materials, das gezüchtet werden soll, wie Schmelztemperatur, chemische Reaktivität der Schmelze, Dampfdruck etc. angepasst werden. Dies ändert jedoch nichts an den grundsätzlichen Komponenten der BRIDGMAN-Methode. Heute findet dieses Verfahren unter anderem Anwendung bei der Züchtung optischer Materialien wie z.B. CaF_2 -Einkristalle, bei der Züchtung einkristalliner Turbinenschaufeln, da durch den Tiegel jede beliebige Form vorgegeben werden kann, oder der Züchtung von III-V- und

II-VI-Halbleitern wie GaAs, GaP, InP, CdTe und ZnSe.

Bei der BRIDGMAN-Methode wird das Ausgangsmaterial, welches im Fall der Al-reichen Phasen eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung besitzt, in einem Ofen, der mit konstanter Heizleistung betrieben wird, zunächst vollständig erschmolzen. Mit dem Absenken des Tiegels durch das axiale Temperaturprofil des Ofens mit einer bestimmten Geschwindigkeit, die normalerweise im Bereich von wenigen Millimetern bis zu einigen Zentimetern pro Tag liegt, beginnt die Kristallisation der Schmelze beim Erreichen ihrer Liquidustemperatur (siehe Abb. 4.2).

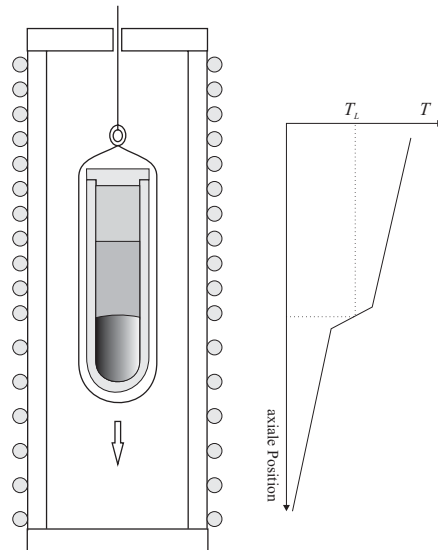


Abb. 4.2: Prinzipskizze der BRIDGMAN-Methode (links) mit axialem Temperaturprofil (rechts).

Der Konzentrationsverlauf einer Komponente mit $k_{eff} < 1$ bei der Normalerstarrung nach dem BRIDGMAN-Verfahren kann näherungsweise anhand des SCHEIL-Modells beschrieben werden (Gleichung 3.27; Abbildung 3.9) [63], wenn man voraussetzt, dass in der festen Phase keine Diffusion stattfindet und die Wachstumsgeschwindigkeit gering genug ist, um einen diffusiven Konzentrationsausgleich in der flüssigen Phase vor der Phasengrenze zu gewährleisten.

Die Kristallisation beginnt, wenn der Tiegel im Ofen die Schmelztemperatur bzw. die Liquidustemperatur der flüssigen Phase unterschreitet. Die Kristallisationsgeschwindigkeit muss aber nicht mit der Absenkgeschwindigkeit des Tiegels identisch sein. Da sich im Verlauf der Züchtung die Zusammensetzung der Al-reichen Lösungen ständig ändert, also Al-reicher wird, und damit die Liquidustemperatur sinkt, kann die Kristallisation immer erst dann fortgesetzt werden, wenn die Wachstumsfront die Temperatur im Ofen erreicht hat, die der aktuellen Liquidustemperatur entspricht. Die Absenkgeschwindigkeit ist in diesem Fall also größer als die Kristallisationsgeschwindigkeit. Durch die Anreicherung von Aluminium vor der Phasengrenze und die fehlende mechanische Durchmischung der Schmelze kann es zu Lösungsmiteinschlüssen im wachsenden Kristall kommen.

Bei der Kristallzüchtung nach der BRIDGMAN-Methode ist es nicht möglich, den Kris-

tall während des Experiments von der Schmelze zu trennen, sodass nur eine vollständige Kristallisation des Ausgangsmaterials möglich ist. Die gekoppelte Untersuchung der nach dieser Methode gezüchteten Proben mit den entsprechenden Verfahren wie optischer Mikroskopie, Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA), Röntgenpulverdiffraktometrie (XPD) und Differenzthermoanalyse (DTA) liefert Informationen über die Kristallisationsreihenfolge und die beteiligten Phasengleichgewichte in dem betreffenden System.

Durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Kristall und Tiegelmaterial, aber auch zwischen Körnern unterschiedlicher Orientierung, können beim Abkühlen mechanische Spannungen entstehen, die häufig zur Ausbildung von Rissen in den nach dieser Methode gezüchteten Kristallen führen.

4.2.1 Vorbereitende Arbeiten

Zur Untersuchung des Kristallisationspfades im System Al-Cr-Fe wurden zwei BRIDGMAN-Experimente mit ternärer Einwaage (eine Cr- und eine Fe-reiche Zusammensetzung) und ein Experiment mit binärer Einwaage, das im Rahmen einer Bachelorarbeit [70] ausgewertet wurde, durchgeführt. Die Kristallisationsfolge im System Al-Cr-Ni auf der Cr-reichen Seite des Phasendiagramms wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [71] mit Hilfe eines BRIDGMAN-Experimentes untersucht.

Die reinen Metalle werden als zylindrische Stäbe vom Hersteller geliefert und mittels einer Funkenerosionssäge in verschieden große Stücke zerteilt. Die benötigten Mengen an Aluminium (Reinheit: 4N, Fa. Crystec GmbH), Chrom (Reinheit: 3N, Fa. Crystec GmbH), Eisen (Reinheit: 3N, Fa. Crystec GmbH) und Nickel (Reinheit: 3N, Fa. Crystec GmbH) für die jeweilige Ausgangsschmelzenzusammensetzung wurden mit Hilfe eines nasschemischen Ätzverfahrens eingestellt. Die einzelnen Schritte sind im nachfolgenden Kapitel in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Durch das Ätzen der Metallstücke werden diese auch von möglichen Verunreinigungen durch die Funkenerosionssäge und von einer bereits gebildeten Oxidschicht befreit. Die Ausgangszusammensetzungen der Al-reichen Lösungen für die einzelnen Züchtungsversuche wurden den entsprechenden Phasendiagrammen entnommen. Die verschiedenen Zusammensetzungen der Schmelzen und die jeweilige Gesamtmasse des Ausgangsmaterials sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Probenbezeichnung	Zusammensetzung der Ausgangsschmelze [at.%]	Gesamtmasse
Qx153	$\text{Al}_{87}\text{Cr}_8\text{Fe}_5$	18g
Qx161	$\text{Al}_{89}\text{Cr}_{11}$	12g
Qx163	$\text{Al}_{89}\text{Cr}_3\text{Fe}_8$	12g
Qx179	$\text{Al}_{87}\text{Cr}_{10}\text{Ni}_3$	12g

Tab. 4.1: Zusammensetzung und Gesamtmasse der Ausgangsmaterialien für die BRIDGMAN-Experimente

Zur Herstellung einer homogenen Ausgangssynthese wurden die Einwaagen in einem Tiegel aus Sinterkorund (Alsint 99.7¹) in einem RF-Ofen² unter Argon-Atmosphäre (Reinheit:

¹Herstellerbezeichnung der Firma Haldenwanger

²RF: *radio frequency*; engl.: Hochfrequenz

5.0) erschmolzen. Durch den hohen Aluminiumanteil ($T_m = 660^\circ\text{C}$) ist es möglich, auch die hoch-schmelzenden Elemente wie Eisen ($T_m = 1536^\circ\text{C}$), Chrom ($T_m = 1875^\circ\text{C}$), Nickel ($T_m = 1453^\circ\text{C}$) und Cobalt ($T_m = 1495^\circ\text{C}$) bei Temperaturen unter 1300°C aufzulösen. In der Regel benetzten die Al-reichen Schmelzen den Korundtiegel nicht und konnten nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur leicht aus dem Tiegel entfernt werden. Der Schmelzenbarren wurde anschließend zerkleinert und das Material in einen Röhrentiegel aus Sinterkorund mit einem Innendurchmesser von 10 mm eingefüllt, der locker mit einem Deckel, ebenfalls aus Sinterkorund, verschlossen wurde. Der Tiegel wurde in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen, die vor dem Abschmelzen mit etwa 250 mbar Argon gefüllt wurde, um bei einer Züchtungstemperatur von 1050°C einen Druck von etwa 1000 mbar zu erhalten. Durch das Argon soll das Abdampfen von Aluminium, welches bei dieser Temperatur von allen Elementen den höchsten Dampfdruck ($p \approx 8 \cdot 10^{-3}$ mbar [72]) besitzt, verhindert werden.

4.2.2 Züchtungsexperimente

Zum Aufschmelzen des Ausgangsmaterials wurde die Ampulle im Ofen nun auf eine Position gebracht, bei welcher die Temperatur etwa 50 K über der Liquidustemperatur lag und zum Homogenisieren der Schmelze für einen Zeitraum von ein bis zwei Tagen auf dieser Position gehalten. Die Temperatur wurde dann mit 0.1 K/min auf die gewünschte Starttemperatur erniedrigt und die Ampullen mit einer Geschwindigkeit von 8 mm/Tag (Qx153) bzw. 6 mm/Tag (Qx161/Qx163/Qx179) durch den Ofen abgesenkt. Nach einer Dauer von vier bzw. sechs Wochen wurden die Experimente beendet und die Proben mit einer Abkühlrate von 0.1 K/min auf Raumtemperatur gebracht. Zur weiteren Untersuchung wurden die kristallisierten Barren gemeinsam mit den Röhrentiegeln mit einer Diamantdrahtsäge der Länge nach aufgeschnitten. Einer der Halbbarren wurde poliert und mittels Auflichtmikroskop und Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) auf seinen Phasenbestand und die chemische Zusammensetzung der einzelnen Phasen untersucht. Die andere Hälfte wurde in einzelne, axial definierte Segmente getrennt und mit Röntgenpulverdiffraktometrie (XPD) und thermischer Analyse (DTA) bezüglich Phasen und deren Umwandlungstemperaturen charakterisiert. Die Auswertung dieser gekoppelten Analysen erlaubt Aussagen über die *first-to-freeze*³-Phase der Ausgangszusammensetzung, ihre Liquidustemperatur sowie Abschätzungen des Kristallisationspfades (Phasensequenz) in den jeweiligen Phasendiagrammen.

4.3 CZOCHRALSKI-Methode

Das ursprünglich von JAN CZOCHRALSKI publizierte Verfahren war zur Untersuchung der Kristallisationsgeschwindigkeit von Metallen entwickelt worden [73]. Die CZOCHRALSKI-Methode gehört heute zu den am weitesten entwickelten Züchtungsverfahren. Industriell werden neben Metallen und Halbleitern auch oxidische und organische Kristalle gezüchtet. Die Züchtungsapparaturen werden dabei an die jeweils erforderlichen Bedingungen angepasst. Die grundsätzlichen Komponenten, wie ein Tiegel, in dem die Ausgangssubstanz komplett erschmolzen ist, und ein Keim oder besser Impfkristall, an welchem die

³engl.: primär erstarrt

Kristallisation erfolgt, sind allen gemeinsam (siehe Abb. 4.3).

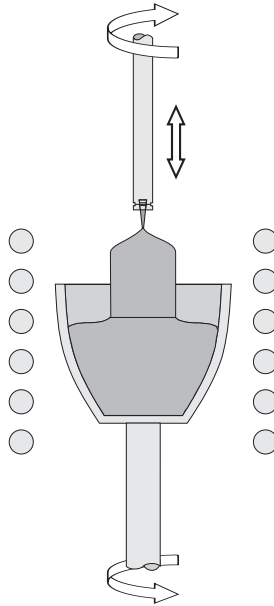


Abb. 4.3: Skizze des Prinzips der CZOCHRALSKI-Methode.

Zu Beginn der Züchtung wird der Keim mit der Schmelze in Kontakt gebracht und von dieser benetzt. Nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes wird der Keim mit einer bestimmten Geschwindigkeit, die durch die mögliche Kristallisationsgeschwindigkeit vorgegeben ist, nach oben aus der Schmelze gezogen. Dadurch wandert die ursprüngliche Kontaktfläche zwischen flüssiger und fester Phase auf eine Position mit niedrigerer Temperatur und die Kristallisation beginnt. Durch die in der Regel gegenläufige Rotation von Kristall und Tiegel sollen einerseits rotationssymmetrische Bedingungen für das Kristallwachstum erzwungen werden, andererseits wird dadurch auch eine ausreichend gute Durchmischung der Schmelze besonders vor der Phasengrenze sichergestellt.

Im Idealfall ist die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls gleich der Ziehgeschwindigkeit. Da sich aber im Verlauf der Züchtung die Position der Schmelzoberfläche verändert, ist bei unveränderter Tiegelposition die effektive Wachstumsgeschwindigkeit während der Züchtung größer als die von außen aufgeprägte Ziehgeschwindigkeit. Für Elemente kann die Ziehgeschwindigkeit mehrere 100 mm/h betragen, während sie für Mischkristallsysteme im Bereich von 0.1 mm/h liegt [74]. Da sich im Fall der Al-reichen Lösungen Aluminium vor der Phasengrenze anreichert, muss die Züchtungsgeschwindigkeit niedrig genug gewählt werden, um einen Konzentrationsausgleich an der Phasengrenze zu ermöglichen, und so Lösungsmiteinschlüsse zu verhindern (TILLER-Kriterium, Gl. 3.29). Im Gegensatz zum BRIDGMAN-Verfahren ist es bei der Züchtung nach der CZOCHRALSKI-Methode möglich, den Kristall von der Schmelze zu trennen, bevor das Primärerstarrungsgebiet der im Phasendiagramm folgenden Phase erreicht ist.

Da in metallischen Systemen unter Annahme eines atomar rauhen Wachstums die Wachstumsgeschwindigkeit v als proportional zur Unterkühlung ΔT angenommen werden kann,

welche für diese Systeme sehr gering ist, folgt der Verlauf der Wachstumsfront der Lage der Schmelzpunktsisotherme [74]. Dasselbe gilt natürlich auch für die Al-reichen Lösungen, wenn man anstelle eines Schmelzpunktes T_m nun von einer Liquidustemperatur T_L ausgeht.

Die Schmelzpunktsisotherme und damit auch die Phasengrenze zwischen Schmelze und Kristall liegt oberhalb der Schmelzoberfläche, es bildet sich ein Meniskus aus. Die Form des Meniskus ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen Oberflächenspannung und Schwerkraft. Die Lage der Isotherme ist für die Beeinflussung des Kristalldurchmessers während der Züchtung entscheidend. Dieser wird durch den Kontaktwinkel der Schmelze an der 3-Phasen-Grenzlinie (Gasphase/flüssige Phase/feste Phase), an der der Schmelzmeniskus den Kristall berührt, bestimmt. In Abb. 4.4 sind drei unterschiedliche Positionen der Phasengrenze über der freien Schmelzoberfläche und ihr Einfluss auf den Kristalldurchmesser dargestellt.

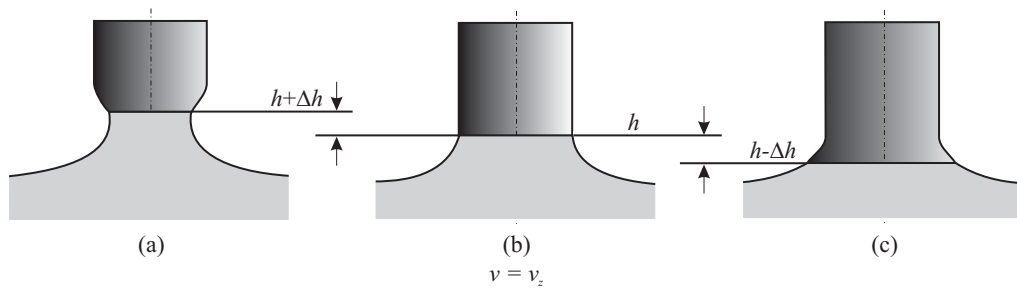


Abb. 4.4: Unterschiedliche Positionen der Phasengrenze und die damit verbundene Durchmesserbeeinflussung bei der Kristallzüchtung nach der CZOCHRALSKI-Methode.

Folgt die Wachstumsgeschwindigkeit v genau der Ziehgeschwindigkeit v_z und befindet sich die Phasengrenze auf einer Höhe h über der Schmelzoberfläche, die mit der Lage der Schmelzpunktsisotherme übereinstimmt, dann wächst der Kristall mit konstantem Durchmesser d (siehe Abb. 4.4 (b)). Die Höhe h der Phasengrenze fest-flüssig wird durch die Position der Schmelzpunktsisotherme bestimmt. Wird nun der Kristall mit einer Geschwindigkeit aus der Schmelze gezogen, die die Wachstumsgeschwindigkeit überschreitet, so wandert die Phasengrenze auf eine Position $h + \Delta h$ über der Schmelzenoberfläche, der Meniskus verengt sich und als Folge nimmt der Kristalldurchmesser ab. Bei Erreichen einer bestimmten Höhe $h + \Delta h$ kann der sich ausbildende Meniskus durch die Oberflächenspannung nicht mehr gehalten werden und der Kristall reißt von der Schmelze ab. Der gleiche Effekt kann erzielt werden, indem die Heizleistung bei gleich bleibender Ziehgeschwindigkeit erhöht und damit die Schmelzpunktsisotherme auf eine höhere Position verschoben wird (siehe Abb. 4.4 (a)). Verringert man dagegen die Heizleistung, verändert sich die Lage der Schmelzpunktsisotherme auf eine Position $h - \Delta h$, bei der der Kristall mit größerem Durchmesser wächst (siehe Abb. 4.4 (c)). Da in den durchgeführten Züchtungsexperimenten die Wachstumsgeschwindigkeiten nur (1 – 3) mm/Tag betrugen, wurde die Durchmesserregelung über eine Änderung der Heizleistung durchgeführt.

Während der Kristallzüchtung aus einem begrenzten Volumen Al-reicher Lösung ändert sich in Abhängigkeit von der Menge an bereits kristallisiertem Material die Zusammensetzung

zung der flüssigen Phase und damit die Liquidustemperatur der verbleibenden Lösung. Wie schnell sich die Liquidustemperatur im Verlauf der Züchtung ändert, ist das Ergebnis aus dem Zusammenspiel von Ziehgeschwindigkeit, dem Verhältnis von bereits kristallisiertem Material zu verbleibender Restschmelze und dem Verlauf der Liquiduskurve des entsprechenden Phasendiagramms. Da sich im Verlauf der Züchtung Aluminium in der Schmelze anreichert, sinkt die Liquidustemperatur der Schmelze. Diese Änderung muss mit Hilfe eines progressiven Temperaturprogramms kompensiert werden, um den Durchmesser des wachsenden Kristalls konstant zu halten.

Ein Keimkristall, der aus einem aus einer nicht-stöchiometrischen Schmelze gezüchteten Kristall gewonnen wurde, wird sich bei Erreichen seiner Züchtungstemperatur beginnen zu zersetzen. Gegenüber einer Züchtung aus einer Schmelze ist dabei von Vorteil, dass dieser Vorgang gegenüber einem Schmelzvorgang sehr viel langsamer abläuft und der Keim letztendlich bis zu Temperaturen stabil ist, die dessen Züchtungstemperatur weit überschreiten. Durch das Anbieten eines Keims wird die spontane Keimbildung umgangen und es kann für das Kristallwachstum eine bestimmte kristallographische Richtung vorgegeben werden.

4.3.1 Vorbereitung der Züchtungsexperimente

Die für die einzelnen Versuche benötigten Ausgangsschmelzen (siehe Tab. 4.3) mit einer Gesamtmasse von jeweils ca. 16 g wurden analog den BRIDGMAN-Experimenten mit Hilfe eines nasschemischen Ätzverfahrens, das für die einzelnen Elemente optimiert wurde, eingewogen. Zwischen den einzelnen Teilschritten, die in Tab. 4.2 zusammengefasst sind, wurden die einzelnen Metallstücke gewogen und so die gewünschte Zusammensetzung mit einer Genauigkeit von ± 0.05 Gew.% eingestellt.

Element	Teilschritte		
	1	2	3
Al	HCl, heiß	HCl/HNO ₃	-
Co	HNO ₃ (konz.)	HNO ₃ /H ₂ O (1:2)	HNO ₃ /HCl
Cr	HCl (konz.), heiß	HCl/H ₂ O (1:1)	HCl/H ₂ O (1:10)
Fe	HNO ₃ /H ₂ O (1:1)	HNO ₃ /HCl	-
Ni	HNO ₃ /H ₂ O (1:1) (heiß)	HNO ₃ /H ₂ O (1:2)	-

Tab. 4.2: Teilschritte des elementspezifischen, nasschemischen Ätzverfahrens

Bereits beim Vorbereiten der BRIDGMAN-Experimente fielen die chromhaltigen Synthesen beim Aufschmelzen im RF-Ofen durch die Ausbildung einer Oxidschicht auf der Schmelzenoberfläche auf, die die eigentlich metallisch blanke Oberfläche komplett bedeckte. Da sich diese Oxide auf der Schmelzenoberfläche befanden, stellten sie für die BRIDGMAN-Experimente kein Problem dar. Bei der Züchtung nach der CZOCHRALSKI-Methode kann aber eine Oxidschicht auf der Schmelzoberfläche das Ankeimen sehr erschweren bzw. unmöglich machen. Deswegen wurde der letzte Teilschritt des Ätzverfahrens für Chrom, um den Kontakt zu Sauerstoff so gering wie möglich zu halten, unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt, der für den RF-Ofen benötigte Tiegel unter N₂-Atmosphäre gefüllt und die Synthese vor dem Aufschmelzen unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt. Da sich beim Ein-

und Ausbau der Synthesen der Kontakt zu Sauerstoff nicht vollständig vermeiden lässt, konnte die Oxidbildung zwar verringert, aber nicht verhindert werden.

Der Oxidstaub, der sich bereits zu Beginn der Züchtung auf der Oberfläche der chromhaltigen Schmelzen sammelte, wurde mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Als Hauptbestandteile konnten neben $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ auch elementares Aluminium und Al_7Cr nachgewiesen werden.

Das Aufschmelzen der Synthesen im RF-Ofen erfolgte analog der Vorbereitung der BRIDGMAN-Synthesen.

Als Keim für die CZOCHRALSKI-Experimente wurde entweder eine abgestumpfte Keramikspitze, an der spontane Keimbildung ausgenutzt wurde, oder ein arteigener Keim, der aus einem früheren Züchtungsexperiment präpariert wurde, verwendet. Dazu wurden Keile mit einem Öffnungswinkel von 10° und einer maximalen Länge von 12 mm aus Kristallscheiben mit einer Dicke von etwa 1.5 mm, die zuvor mit Hilfe der LAUE-Methode orientiert worden waren, geschnitten und in den Keimhalter eingepasst. Um die Keime von Verunreinigungen zu befreien wurden diese vor der Verwendung in Aceton (p.a.)⁴ und Ethanol (p.a.) gereinigt. Durch die Orientierung der Keime wurde die spätere Wachstumsrichtung vorgegeben. Die für die Züchtungsversuche verwendeten Keimhalter sind aus Korund (Alsint) gefertigt. Die beiden Korundbacken, die den Keim im Keimhalter fixieren (siehe Abb. 4.5 (a)), werden mit Hilfe eines Kanthal⁵-Drahtes mit dem Keimhalter verbunden. Abb. 4.5 (b) zeigt den Keimhalter mit Keim fertig zum Einbau in die Züchtungsapparatur.

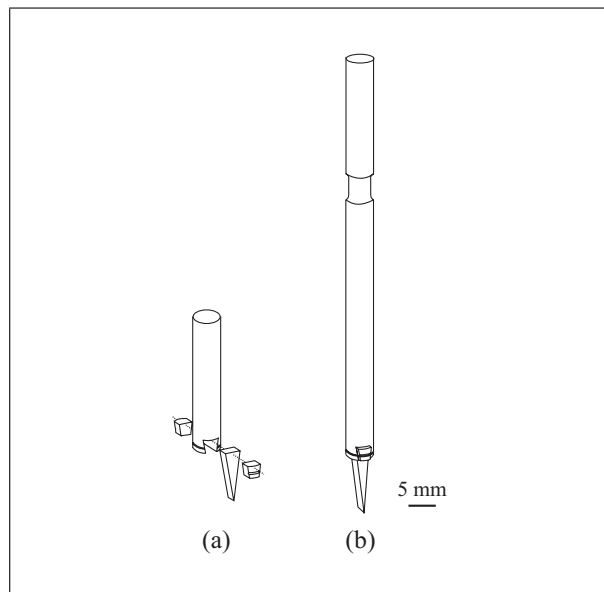


Abb. 4.5: (a) Bauprinzip des Keimhalters mit Keim, (b) Keimhalter fertig zum Einbau in die Wachstumskammer.

Da die Keimhalter wie auch die Korundspitzen in mehreren Züchtungsexperimenten eingesetzt wurden, wurden diese vor jedem neuen Experiment zur Reinigung zunächst in ver-

⁴p.a.: pro analysi

⁵Herstellerbezeichnung der Kanthal GmbH; ternäre FeCrAl-Legierung.

dünnter Salpetersäure (HNO_3 , 1:10) geätzt, in destilliertem Wasser gewässert, getrocknet und abschließend bei einer Temperatur von 1100°C für etwa 12 h ausgeheizt.

4.3.2 Apparatur

Für die Einkristallzüchtung nach der CZOCHRALSKI-Methode standen zwei in den wesentlichen Bauteilen gleiche Apparaturen zur Verfügung. Bei der Beschreibung der Züchtungsexperimente wird deshalb nicht explizit darauf eingegangen, in welcher der beiden Apparaturen der entsprechende Kristall gezüchtet wurde. Um die Al-reichen Schmelzen über die Dauer der Züchtungsexperimente vor Oxidation zu schützen, sind die Apparaturen vollständig metallgedichtet. Abb. 4.6 zeigt eine Skizze mit den wichtigsten Bestandteilen.

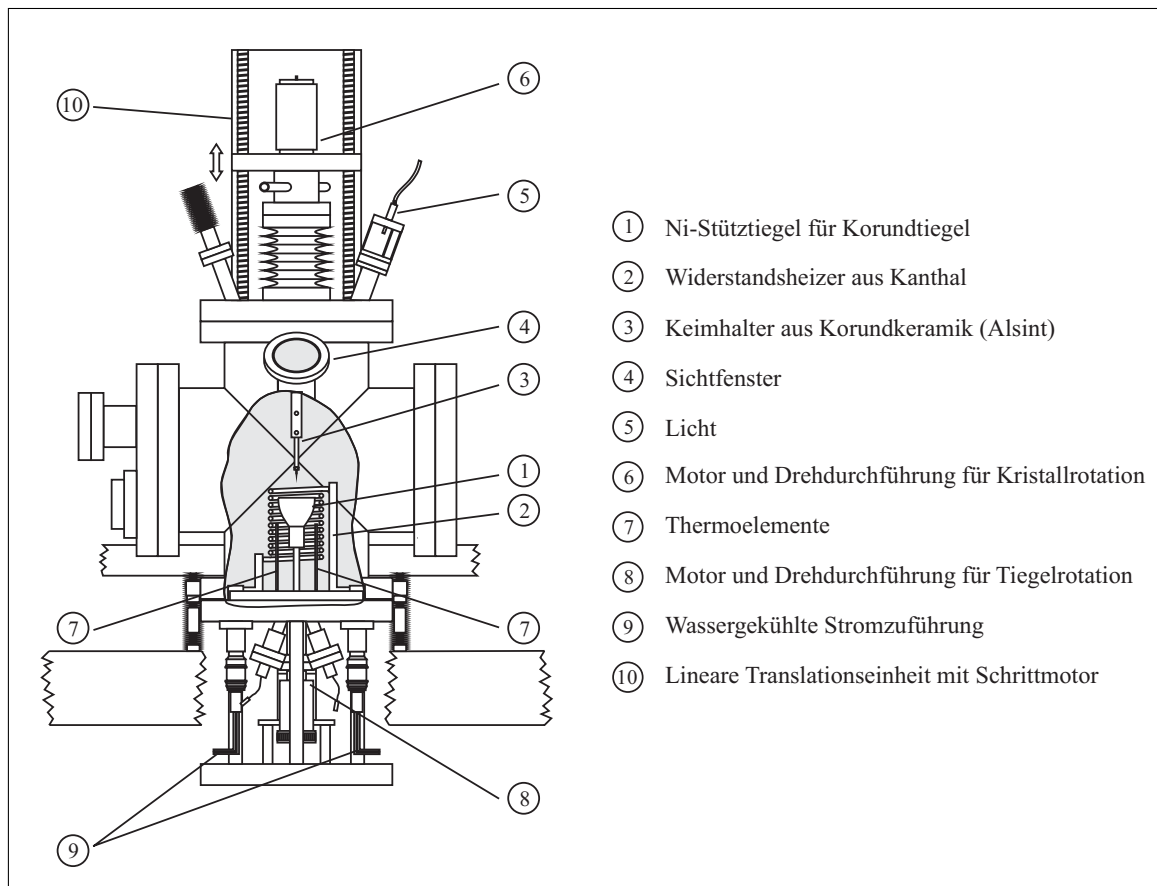


Abb. 4.6: Schematische Zeichnung der vollständig metallgedichteten Wachstumskammer mit den wesentlichen Bestandteilen.

Geheizt wird mittels eines Widerstandsheizers, der aus Kanthal-Draht gefertigt ist (Abb. 4.6 ②). Die Temperatur in der Wachstumskammer wird von zwei Thermoelementen gemessen, die sich in unmittelbarer Nähe zum Heizelement befinden (Abb. 4.6 ⑦). Die genaue Temperatur der Schmelze ist in den einzelnen Züchtungsexperimenten deswegen nicht bekannt. Die Schmelze befindet sich in einem Sinterkorundtiegel (Alsint), der von einem Stütztiegel

aus Nickel gehalten wird (Abb. 4.6 ①). Mit Hilfe der beschleunigten Tiegelrotation (ACRT⁶ [75]) ist es möglich, die Schmelze vor Beginn der Züchtung ausreichend zu homogenisieren. Mit den vorhandenen Translationseinheiten können Ziehgeschwindigkeiten bis 0.05 mm/h realisiert werden (Abb. 4.6 ⑩). Der wachsende Kristall kann während der Züchtung durch das Sichtfenster mit einem Mikroskop beobachtet werden (Abb. 4.6 ④). So lässt sich die aktuelle Situation beurteilen, und die entsprechenden Parameter können angepasst werden. Die Thermoelemente, mit denen die Temperatur in der Züchtungsapparatur gemessen wird, befinden sich in unmittelbarer Nähe des Widerstandheizers (Abb. 4.6 ⑦).

4.3.3 Züchtungsexperimente

In Tabelle 4.3 sind die für die CZOCHRALSKI-Experimente gewählten Einwaagen, die den jeweiligen aus der Literatur bekannten Phasendiagrammen entnommen wurden, zusammengefasst. Die Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen im System Al-Cr-Fe wurden systematisch im Cr/Fe-Verhältnis variiert. Die Züchtungsversuche im System Al-Cr-Ni wurden im Rahmen einer Diplomarbeit [71] durchgeführt und ausgewertet.

⁶engl.: *accelerated crucible rotation technique*

Probenbezeichnung	Zusammensetzung der Ausgangsschmelze [at.%]	Keimorientierung
System Al-Cr-Fe		
Qx152	Al ₈₇ Cr ₈ Fe ₅	Normalerstarrungsexperiment
Qx159	Al ₈₇ Cr ₇ Fe ₆	[100]
Qx160	Al ₈₇ Cr ₆ Fe ₇	[001]
Qx171	Al ₈₈ Cr ₆ Fe ₆	[010]
Qx169	Al ₈₈ Cr ₇ Fe ₅	[010]
Qx198	Al ₈₈ Cr ₈ Fe ₄	[010]
Qx193	Al ₈₈ Cr ₈ Fe ₄	[100]
Qx164	Al ₈₈ Cr ₉ Fe ₃	[001]
Qx165	Al ₈₈ Cr ₁₀ Fe ₂	[001]
Qx174	Al ₈₈ Cr ₁₁ Fe ₁	[100]
Qx180	Al ₈₉ Cr ₃ Fe ₈	⊥ [010]
Qx182	Al ₉₀ Cr ₂ Fe ₈	⊥ [010]
Qx184	Al ₉₁ Cr ₁ Fe ₈	⊥ [010]
System Al-Cr		
Qx195	Al ₈₈ Cr ₁₂	[100]
System Al-Fe		
Qx192	Al _{89.5} Fe _{10.5}	[010]
System Al-Fe-Ni		
Qx167	Al ₈₅ Fe ₁₀ Ni ₅	Korundspitze
Qx177	Al ₈₅ Fe ₁₀ Ni ₅	[010]
System Al-Cr-Ni		
Qx176	Al ₈₇ Cr ₁₀ Ni ₃	[100]
Qx178	Al _{81.5} Cr _{13.5} Ni ₅	[010] oder [001]
Qx181	Al _{82.5} Cr _{13.5} Ni ₄	[010] oder [001]

Tab. 4.3: CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimente mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen in den Systemen Al-Cr-Fe, Al-Fe-Ni, Al-Cr-Ni und den binären Randsystemen Al-Cr und Al-Fe.

Nach dem Einbau des vorsynthetisierten Schmelzenbarrens und des für die Züchtung vorgesehenen Keimes wurde die Züchtungsapparatur vor Beginn der Züchtungen unter ständigem Evakuieren bei einer Temperatur von $T \approx 120^\circ\text{C}$ etwa eine Woche lang ausgeheizt, um Restgase und adsorbiertes Wasser zu entfernen. Dabei konnte ein Restdruck im Bereich von 1×10^{-7} mbar erreicht werden. Die Züchtungsexperimente wurden unter Argon-Atmosphäre als Inertgas durchgeführt. Dabei wurde der Fülldruck von Argon (Reinheit: 5.0) so gewählt, dass der Druck in der Züchtungsapparatur bei einer maximalen Arbeitstemperatur von 1150°C einen Arbeitsdruck von ca. 1000 mbar nicht übersteigt. Das Argon bildet dabei einen Gegendruck zum bei diesen Temperaturen hohen Dampfdruck von Aluminium und minimiert so das Verdampfen von Aluminium. Vor Beginn der Züchtung wurde das aufgeschmolzene Material für ca. 12 h bei einer Temperatur von $T = 1150^\circ\text{C}$ unter Verwendung von beschleunigter Tiegelrotation (ACRT) gehalten, um eine ausreichende

Durchmischung der Al-reichen Lösung zu gewährleisten.

Da für die ersten Züchtungsversuche in einem neuen System in der Regel keine artreinen Keime zur Verfügung stehen, kann man versuchen, spontane Keimbildung an einem Material, welches gegenüber der für die Züchtung verwendeten Schmelze inert sein muss, auszunutzen. Dafür wurde eine abgestumpfte Keramikspitze (Alsint) verwendet. Da die starke Oxidbildung bei den chromhaltigen Schmelzen den Kontakt zwischen Schmelze und Korundspitze verhinderte, wurde in der CZOCHRALSKI-Apparatur unter Beobachtung ein Normalerstarrungsexperiment durchgeführt, bei dem an der Oberfläche ein genügend großer einphasiger Bereich entstand, aus welchem ein Keim präpariert werden konnte. In den anderen Systemen war es möglich, an der Korundspitze anzukeimen, was im Folgenden näher erläutert werden soll.

Züchtung an einer Korundspitze

Da sich die Thermoelemente in unmittelbarer Nähe zum Heizelement befinden und deswegen die Temperatur in der Al-reichen Lösung nicht bekannt ist, muss die Liquidustemperatur T_L durch Beobachten gefunden werden. Dazu wurden die Al-reichen Lösungen soweit unterkühlt bis sich durch spontane Keimbildung einkristalline Nadeln auf der Oberfläche der Schmelze bildeten. Die Temperatur wurde nun so lange erhöht, bis sich die Nadeln wieder vollständig aufgelöst hatten. Die Temperatur, bei der gerade alles kristalline Material verschwunden war, wurde als Liquidustemperatur T_L angenommen. Nach kurzzeitigem Überhitzen der Lösung auf eine Temperatur $T_L + 100$ K, um sicher zu stellen, dass keine Kristalle mehr vorhanden waren, konnte mit dem Ankeimprozess begonnen werden.

Die Korundspitze wurde mit der Schmelze in Kontakt gebracht und langsam wieder herausgezogen. Infolgedessen blieb ein kleiner Tropfen Lösung an der Keramikspitze hängen, die weit genug von der Schmelzoberfläche weg, also zu niedrigeren Temperaturen, gezogen wurde, um den Tropfen teilweise kristallisieren zu lassen. Idealerweise bildet sich durch das extrem kleine Volumen des Tröpfchens durch spontane Keimbildung nur ein einzelner Kristall, der noch von Al-reicher Lösung umgeben ist und an dem dann das weitere Kristallwachstum erfolgen kann. Dies ist in Abb. 4.7 schematisch dargestellt.

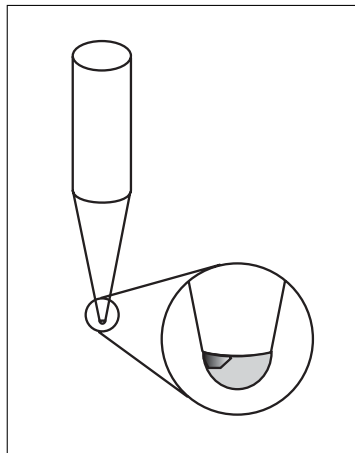


Abb. 4.7: Keramikspitze mit einem im Schmelztropfen kristallisierten Einkristall.

Wird dieser Keim nun wieder mit der Schmelze in Kontakt gebracht und langsam aus der Schmelze gezogen, so hängt der wachsende Kristall an der Keramikspitze fest. Abbildung 4.8 zeigt einen Kristall der Phase $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ während der Züchtung (links) und nach Beendigung des Züchtungsexperimentes (rechts). Die Ziehgeschwindigkeit betrug in diesem Experiment 0.1 mm/h. Dieser Kristall bestand aus zwei Körnern, von denen aber das eine groß genug war, um daraus einen Keim für das nächste Experiment zu präparieren.

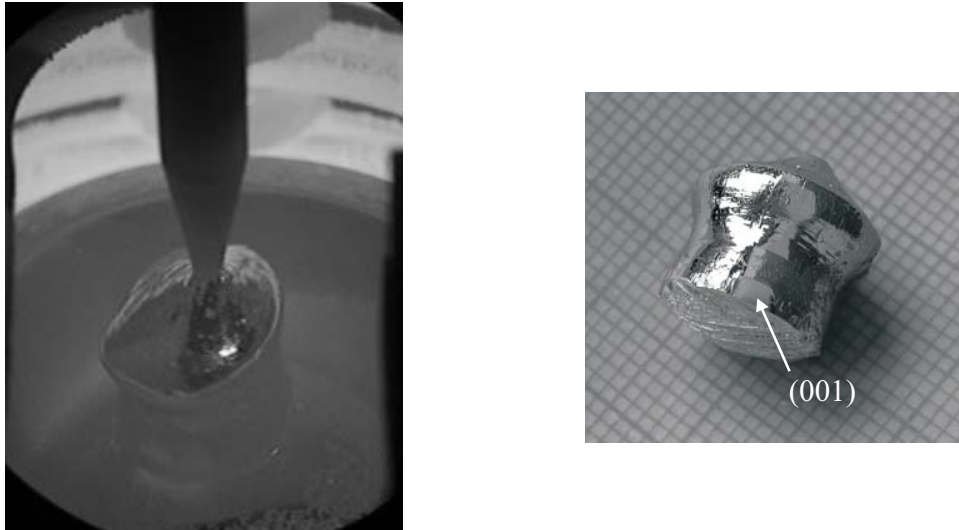


Abb. 4.8: Erfolgreiches Züchtungsexperiment an einer Korundspitze im System Al-Fe-Ni. links: während des Experiments, der Kristall hängt an der Keramikspitze fest. rechts: der Kristall nach Beenden der Züchtung. Wegen der unterschiedlich großen Ausdehnungskoeffizienten von Keramik und Kristall bleibt der Kristall in der Regel beim Abkühlen nicht an der Spitze haften, sondern fällt auf die bereits erstarrte Schmelzenoberfläche.

Die Facette, die auf der Oberseite des Kristalls zu sehen ist, konnte als (001)-Fläche indiziert werden.

Züchtung an einem arteigenen Keim

Steht ein arteigener Keim zur Verfügung und ist die Liquidustemperatur gefunden, wird der Keim mit der Schmelze in Kontakt gebracht und von dieser benetzt. Nachdem sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Schmelze und Keim eingestellt hat, wird der Keim über die ursprüngliche Kontaktfläche zwischen flüssiger und fester Phase hinaus zurückgelöst, um mögliche Störungen, die beim Kontakt der heißen flüssigen Phase mit dem kalten Keim entstehen, zu beseitigen. Die Höhe des sich ausbildenden Meniskus wird durch die Lage der Schmelzpunktisotherme, die wiederum die Position der Phasengrenze fest-flüssig festlegt, bestimmt.

Die Oxidschicht und große Oxidkrümel, die sich auf der Oberfläche der chromhaltigen Schmelzen bildeten, verhinderten auch den Kontakt zwischen arteigenem Keim und Schmelze. Deswegen wurden diese Schmelzen auf eine Temperatur abgekühlt, bei der die Oberfläche der Schmelze bereits vollständig kristallisiert war. Da die Kristallisation von der kältesten Stelle, also der Mitte des Tiegels, nach außen erfolgte, wurden die großen Oxid-

krümel nach außen an den Tiegelrand transportiert. Nach mehrmaligem Abkühlen und Aufheizen war die Oxidhaut an der Ankeimstelle dünn genug, um das Ankeimen erfolgreich durchzuführen. Zusätzlich sind auch die Keime von einer dünnen Oxidhaut überzogen, welche normalerweise entweder bei genügend langem Kontakt zwischen Schmelze und Keim aufreißt oder bereits Risse aufweist, sodass die Schmelze den Keim benetzen kann. Bei den chromhaltigen Schmelzen erschwerte diese Schicht zusätzlich den Kontakt zwischen Schmelze und Keim. Deswegen wurde die bereits kristallisierte Oberfläche ausgenutzt, um die Keime durch vorsichtiges Kratzen auf dieser Oberfläche partiell von der Oxidhaut zu befreien. Mit Hilfe dieser Strategien war es möglich, reproduzierbar Kristalle im System Al-Cr-Fe und Al-Cr-Ni zu züchten. Abbildung 4.9 soll den Unterschied zwischen Al-reichen Schmelzen veranschaulichen, die Chrom (links) und die wenig (≤ 3 at.% Cr) bzw. kein Chrom (rechts) enthielten.

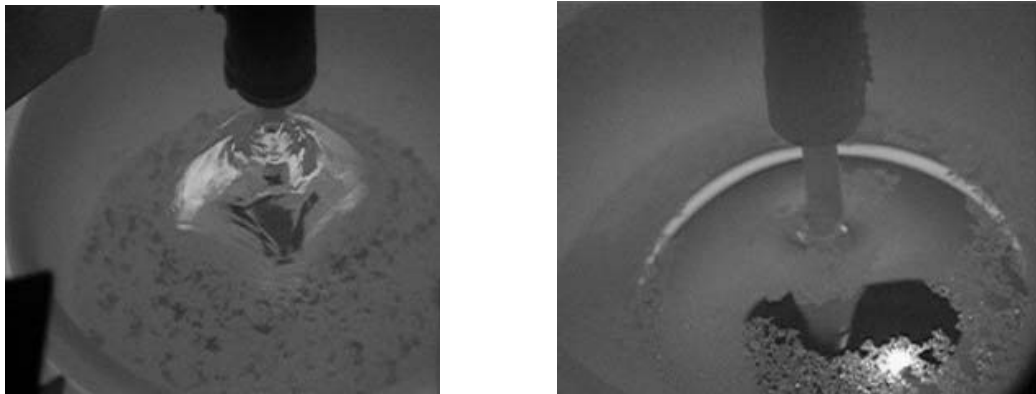


Abb. 4.9: links: die Schmelzenoberfläche ist komplett von Oxiden bedeckt; Züchtung eines Kristalls (Qx193) aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{88}\text{Cr}_8\text{Fe}_4$, rechts: einige Oxidinseln schwimmen auf einer sonst metallisch blanken Oberfläche bei der Züchtung eines Kristalls (Qx184) aus einer Schmelze der Ausgangszusammensetzung entsprechend $\text{Al}_{91}\text{Cr}_1\text{Fe}_8$.

Züchtungsverlauf

Hat sich ein stabiles Gleichgewicht zwischen Keim und Schmelze eingestellt, wird der Kristallisationsprozess durch langsames Herausziehen des Keims aus der Schmelze gestartet. Die Züchtungsgeschwindigkeiten in den einzelnen Experimenten variierten zwischen 0.05 mm/h und 0.15 mm/h. Durch den sich ausbildenden Meniskus und die gegenläufige Rotation von Keim und Tiegel wurden die sich auf der Oberfläche der Schmelze befindenden Oxide weiter an den Tiegelrand verschoben und waren dann für die Züchtung nicht mehr störend.

Zunächst ist die Kristallisation ein selbsterhaltender Prozess. Um eine Durchmesserergrößerung des Kristalls zur Ausbildung einer Schulter zu bewirken, muss die Temperatur erniedrigt werden. Dies wurde mit Hilfe eines Abkühlprogramms im Bereich von $\frac{dT}{dt} \leq 0.1$ K/h erreicht. Dabei wirkt zu Beginn der Züchtung die Wärmeabstrahlung über die größer werdende Kristalloberfläche noch verstärkend, bis sich schließlich der Wärmefluss aus der Schmelze in den Kristall (\dot{Q}_1) mit dem Wärmefluss durch den Kristall in den Keimhalter (\dot{Q}_3) und der Wärmeabgabe über die Kristalloberfläche (\dot{Q}_4) die Waage halten und so

einen konstanten Durchmesser stabilisieren [74]. Der zusätzliche Wärmefluss \dot{Q}_2 , der aus der latenten Kristallisationswärme resultiert, hat wegen der geringen Ziehgeschwindigkeit nur einen marginalen Einfluss. Damit lautet die Kontinuitätsgleichung der Wärmeflüsse:

$$\dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 = \dot{Q}_3 + \dot{Q}_4 . \quad (4.2)$$

Da die Züchtung aus Al-reichen Lösungen erfolgt, steigt im Verlauf der Züchtung der relative Al-Gehalt in der Schmelze in Abhängigkeit vom Anteil an bereits kristallisiertem Material, wodurch die Liquidustemperatur, dem Verlauf der Liquiduskurve des Phasendiagramms folgend, sinkt. Diese Änderung muss mit Hilfe eines progressiven Abkühlprogramms, das zwischen 0.1 K/h zu Beginn und bis zu 1 K/h am Ende der Züchtung betrug, kompensiert werden, um den Kristalldurchmesser im Verlauf der Züchtung konstant zu halten. Besonders kritisch ist der Übergang von der Kristallschulter in den zylindrischen Teil des Kristalls, der idealerweise einen konstanten Durchmesser besitzt. Meistens führte dieser Wechsel zu einem leicht abnehmenden Durchmesser, wenn das Temperaturprogramm nicht rechtzeitig den geänderten Bedingungen angepasst wurde (siehe Abbildung 4.10 (rechts) und Abbildung 4.11 (links)). Nach dem Trennen der Kristalle von der Schmelze wurden diese mit einer Rate von etwa 100 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Abbildungen 4.10 und 4.11 zeigen Beispiele für in den Systemen Al-Cr-Fe, Al-Cr-Ni und Al-Fe-Ni gezüchtete Kristalle. Die Züchtung der hier gezeigten Kristalle erfolgte ausschließlich an arteigenen Keimen.

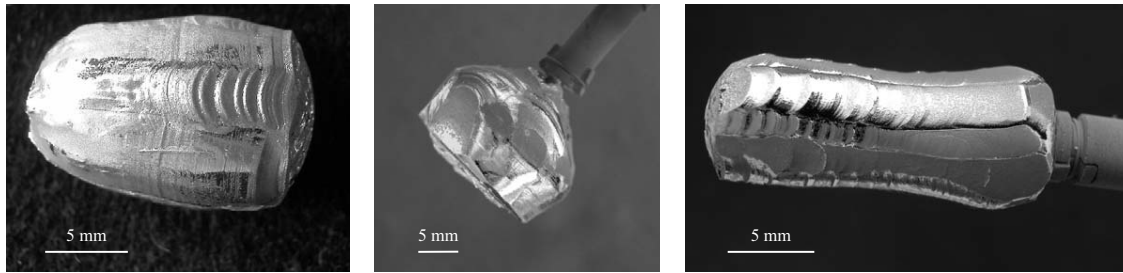


Abb. 4.10: links: ternäre Erweiterung der binären Phase mit Nickel, $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Ni})$ (Qx176), Mitte: binärer Al_4Cr Kristall (Qx195), rechts: ternäre Erweiterung der binären Phase mit Chrom $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$ (Qx174).

4 Kristallzüchtung

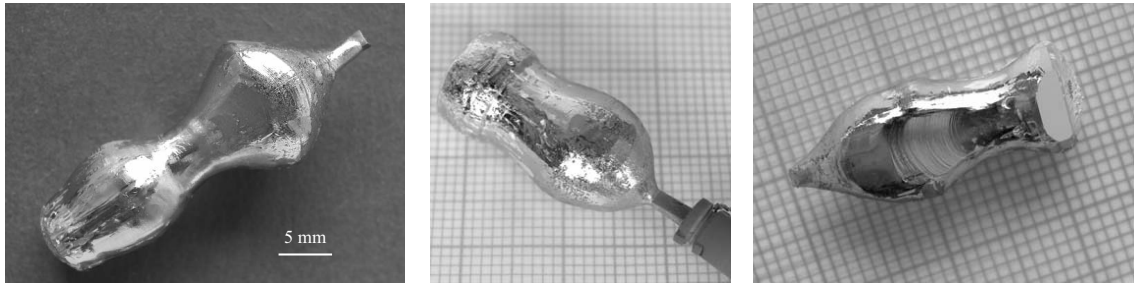


Abb. 4.11: links: ternäre Erweiterung der binären Phase mit Nickel $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ (Qx177), Mitte: binärer $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ Kristall (Qx192), Rechts: ternäre Erweiterung der binären Phase mit Chrom $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Cr})_4$ (Qx184).

Die Zusammensetzungen der jeweiligen Ausgangsschmelzen können der Tabelle 4.3 entnommen werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Phasendiagramm Al-Cr-Fe

5.1.1 Kristallisationsverlauf

Im System Al-Cr-Fe wurden drei Kristalle nach der BRIDGMAN-Methode aus Schmelzen der Zusammensetzungen entsprechend $\text{Al}_{87}\text{Cr}_8\text{Fe}_5$, $\text{Al}_{89}\text{Cr}_3\text{Fe}_8$ und $\text{Al}_{89}\text{Cr}_{11}$ gezüchtet. Durch die Untersuchung der nach dieser Methode gezüchteten Proben mit mikroskopischen Methoden (optischer Mikroskopie, Elektronenstrahlmikroanalyse), Röntgenpulverdiffraktometrie und Differenzthermoanalyse konnten Informationen über die Kristallisationsreihenfolge und die beteiligten Phasen in diesem System gewonnen werden.

Die Zusammensetzung der Phasen wurde mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (Cameca SX100, 15 kV, 40 nA) unter Verwendung der charakteristischen $K\alpha$ -Linien der betreffenden Elemente und der reinen Elemente Al, Cr, Ni und Fe als Standards zur Kalibrierung bestimmt. Die absolute Messgenauigkeit ist dabei mit ± 1 at.% anzunehmen. Für die Messungen wurden die Proben einseitig poliert (bis Diamantpaste mit einer Körnung von $1/4 \mu\text{m}$) und abschließend mit Syton¹ behandelt.

Die zur Strukturanalyse benötigten Daten wurden an einem STOE-Diffraktometer ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ (Mo- $K\alpha_1$); Betrieb mit 50 kV, 30 mA) im Winkelbereich zwischen $4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ mit einer Detektorschrittweite von 0.02° in Transmission gemessen. Als Probenträger wurden Glaskapillaren mit einem Innendurchmesser von 0.3 mm bzw. Objektträger mit Kunststoffolie, auf die das Kristallpulver mit Hilfe von Cellit² aufgebracht wurde, verwendet. Die unterschiedlichen Materialien der Probenhalter führen zu einer Erhöhung des Untergrundes im Bereich kleiner Beugungswinkel in den gemessenen Diffraktogrammen. Deswegen wurden zwei Messungen an leeren Probenhaltern durchgeführt. Die unterschiedlichen Beiträge, die diese beiden Probenhalter zum Untergrund liefern, zeigt Abbildung 5.1 im Winkelbereich zwischen $4^\circ < 2\theta < 20^\circ$.

Zur präzisen Bestimmung der Gitterkonstanten wurde den Proben zum Teil Silicium als interner Standard beigemischt.

Informationen zur thermischen Stabilität der auftretenden Phasen liefert die Differenzthermoanalyse. Für die Messungen, die unter Argon-Atmosphäre (Normaldruck) durchgeführt wurden, wurde eine Netzsch DTA-Apparatur (404S/3/F) benutzt. Als Referenzprobe diente Korund. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug jeweils 5 K/min.

¹Syton OP-S Struers; Firma Struers; Wischpolitur mit einer kolloidalen SiO_2 -Suspension

²spezieller Kleber, der im Röntgendiffraktogramm keine Reflexe verursacht

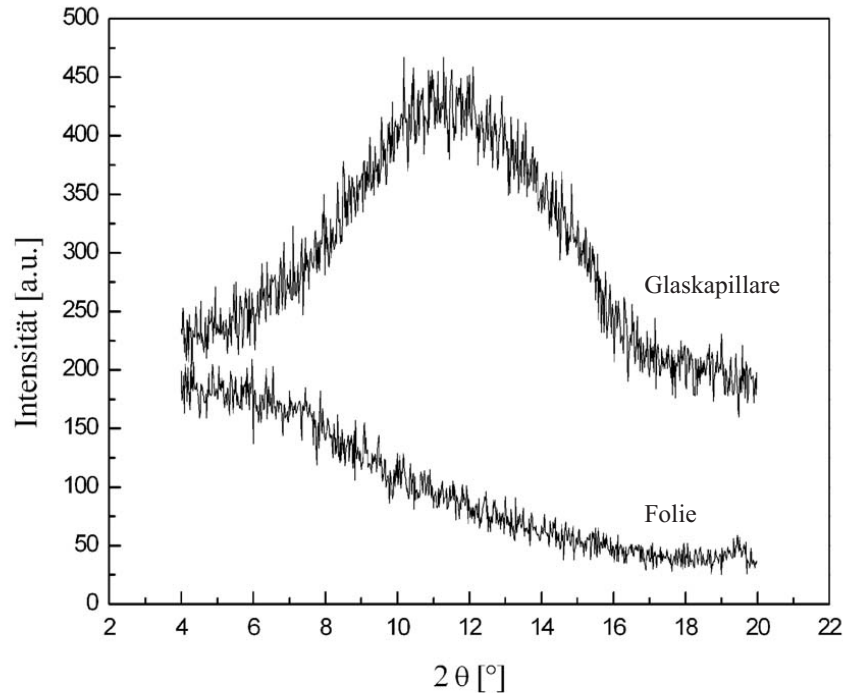


Abb. 5.1: Einfluss der unterschiedlichen Probenhaltermaterialien auf den Untergrund im Bereich kleiner Beugungswinkel.

Al-Cr

Der im binären System Al-Cr aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{89}\text{Cr}_{11}$ gezüchtete Kristall wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit [70] untersucht. Teile dieser Arbeit fließen in die folgende Auswertung mit ein. Ausgehend von dem in der Literatur veröffentlichten binären Phasendiagramm Al-Cr [5] erwartet man bei der Kristallisation einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{89}\text{Cr}_{11}$ eine Reihe von peritektischen Reaktionen. Die erste Phase, die mit einer Schmelze dieser Zusammensetzung im Gleichgewicht steht, ist Al_4Cr . Bei $T = 895^\circ\text{C}$ reagiert diese Phase mit der Schmelze zu $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$, welches sich wiederum bei $T = 799^\circ\text{C}$ in einer peritektischen Reaktion mit der flüssigen Phase in Al_7Cr umwandelt. $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ zersetzt sich eutektoid bei einer Temperatur von $T = 785^\circ\text{C}$ in Al_4Cr und Al_7Cr . Eine eutektische Reaktion zwischen Al_7Cr und fast reinem Aluminium (Cr-Gehalt ≤ 0.3 at.%) bei einer Temperatur von $T = 658^\circ\text{C}$ beendet die Kristallisationsreihenfolge in diesem System.

Im polierten Teil der Probe konnten optisch zwei Bereiche unterschieden werden: ein einphasiger Bereich am Anfang des Kristalls und ein Bereich, der eindeutig das Gefügebild eines binären Eutektikums zeigt und etwa die Hälfte des Probenvolumens umfasst. Die Messung mit der Mikrosonde ergab in der ersten Hälfte der Probe keine Änderung in der Zusammensetzung über etwa 80 % der Länge. Die mittlere Zusammensetzung dieses Bereichs kann mit $\text{Al}_{79.5}\text{Cr}_{20.5}$ angegeben werden, oder entsprechend Al_4Cr . Diese Phase nimmt ca. 40 % des Gesamtvolumens des gezüchteten Kristalls ein. Erst unmittelbar vor

Erreichen des binären Eutektikums ändert sich die Zusammensetzung der Probe. Mit Hilfe der Auflichtmikroskopie konnten in diesem Teil des Kristalls vier Bereiche unterschieden werden, deren Zusammensetzung mit der Elektronenstrahlmikroanalyse bestimmt wurde. Die Übergänge zwischen den einzelnen Bereichen sind in Abbildung 5.2 im rechten Bild durch Pfeile markiert. Der Al-Gehalt nimmt in Wachstumsrichtung zu. Die Zusammensetzung des zuerst kristallisierten Bereichs entspricht der Zusammensetzung des Anfangsteils der Probe. Die mittlere Zusammensetzung des zweiten Bereichs ist $\text{Al}_{82.7}\text{Cr}_{17.3}$ und steigt vor Erreichen des Eutektikums auf $\text{Al}_{85.5}\text{Cr}_{13.5}$ an. Die mittlere Zusammensetzung des Eutektikums wurde mit $\text{Al}_{99.7}\text{Cr}_{0.3}$ gemessen. Die Ergebnisse der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) zeigt Abbildung 5.2 (links). Die Lage der Messpunkte auf der Probe ist in der Kristallskizze durch eine durchgezogene Linie markiert.

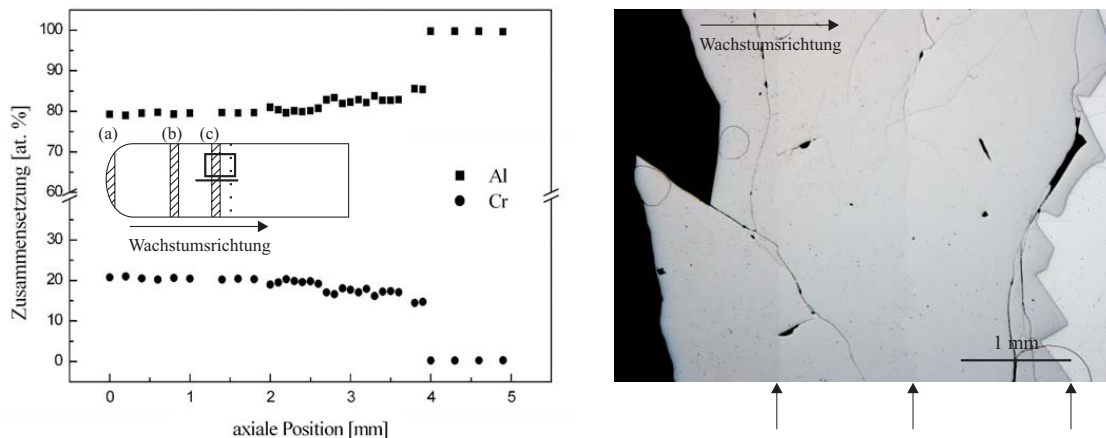


Abb. 5.2: links: Zusammensetzungsanalyse mittels ESMA. Die Zusammensetzung ändert sich von $\text{Al}_{79.5}\text{Cr}_{20.5}$ über $\text{Al}_{82.7}\text{Cr}_{17.3}$ nach $\text{Al}_{85.5}\text{Cr}_{13.5}$. Aus den Bereichen (a), (b) und (c) wurden für die Röntgen- und DTA-Messungen Proben entnommen. Die gestrichelte Linie markiert den Übergang zum eutektisch erstarrten Bereich der Probe. rechts: auflichtmikroskopisches Bild des in der Skizze (linkes Bild) durch ein Rechteck markierten Bereichs. Die Übergänge zwischen den optisch erkennbaren Bereichen sind durch Pfeile markiert.

Für die Phasenanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XPD) wurden aus der BRIDGMAN-Probe an drei Stellen (a), (b) und (c), welche in der Skizze in den Abbildungen 5.2 und 5.3 entsprechend markiert sind, Proben entnommen. Abbildung 5.3 zeigt einen Vergleich der Pulverdiffraktogramme.

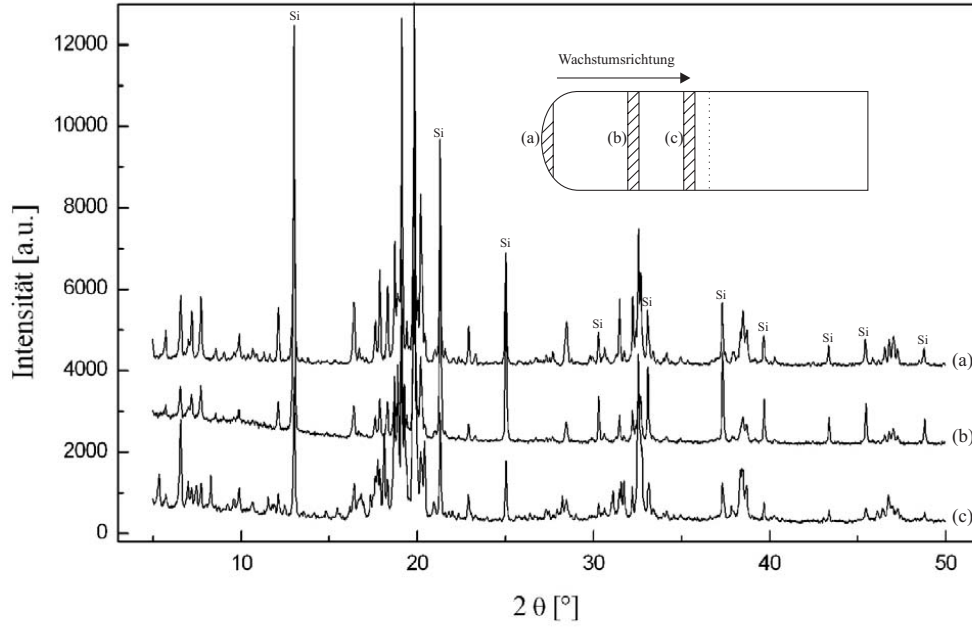


Abb. 5.3: Pulverdiffraktogramme der normalerstarteten Legierung $\text{Al}_{89}\text{Cr}_{11}$: Die Abbildung zeigt den Vergleich der Pulveraufnahmen der Proben aus den Bereichen (a), (b) und (c) mit Kennzeichnung der Silicium-Peaks (interner Standard).

Die Peakpositionen des internen Silicium-Standards sind in Abbildung 5.3 gekennzeichnet. Die Diagramme der Proben (a) und (b) stimmen exakt überein, es handelt sich also um die gleiche Phase. Eine Reihe zusätzlicher Peaks, die im Pulverdiagramm der Probe (c) auftreten, deuten auf mindestens eine zusätzliche Phase in dieser Probe hin.

Die gemessenen Pulverdiffraktogramme wurden mit Hilfe der RIETVELD-Methode [76] ausgewertet. Bei der RIETVELD-Methode, welche ursprünglich für die Verfeinerung von Neutronendaten entwickelt wurde, werden nicht einzelne Informationen des gemessenen Diffraktogramms wie Lage, Breite und Höhe der Peaks getrennt analysiert, sondern eine Reflexprofilfunktion durch iterative Verfeinerung einzelner Parameter, wie den Parametern des Strukturmodells, Skalenfaktoren, Untergrundstreuung und Geräteparameter, an die experimentellen Daten nach der Methode der kleinsten Quadrate schrittweise angepasst, bis die beste Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Profil erreicht ist. Die zu minimierende Größe ist dabei

$$S = \sum [w_i(y_{i(\text{obs})} - y_{i(\text{calc})})]^2 \rightarrow \min \quad (5.1)$$

mit einem Wichtungsfaktor w_i , den gemessenen ($y_{i(\text{obs})}$) und den berechneten Intensitäten ($y_{i(\text{calc})}$) am Ort i .

Die Güte einer Verfeinerung (Gof)³ kann anhand bestimmter Kriterien beurteilt werden und ist als Verhältnis zweier Faktoren, des gewichteten Profil-R-Werts (R_{wp}) zum erwarteten R-Wert (R_{exp}), definiert.

³engl.: Goodness of fit

$$Gof = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (5.2)$$

Der gewichtete R-Wert (R_{wp}) wird über alle Messpunkte i gemittelt und gibt damit die Abweichung der berechneten von den gemessenen Intensitäten an. Dabei sind w_i Wichtungsfaktoren.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i (y_{i(obs)})^2}} \quad (5.3)$$

Idealerweise sollte der gewichtete R-Wert sich dem statistisch zu erwartenden R-Wert (R_{exp}) annähern.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i^N w_i (y_{i(obs)})^2}} \quad (5.4)$$

mit N als Zahl der Beobachtungen und P als Anzahl der Parameter.

Für die Strukturverfeinerungen wurde das Programm FULLPROF 2000 von Juan Rodríguez-Carvajal verwendet [77]. Dieses Programm berechnet zusätzlich zu den bereits genannten einen sogenannten konventionellen gewichteten R-Wert (cR_{wp}), bei welchem der Beitrag des Untergrundes von den gemessenen Intensitäten abgezogen wird. Dieser Wert wird in den folgenden Verfeinerungen als gewichteter R-Wert R_{wp} angegeben.

Die Pulverdiagramme der Proben (a) und (b) können mit Hilfe des aus der Literatur bekannten Strukturmodells für die hexagonale Phase μ -Al₄Mn [11] als Startmodell verfeinert werden. Die Verfeinerung zeigt Abbildung 5.4.

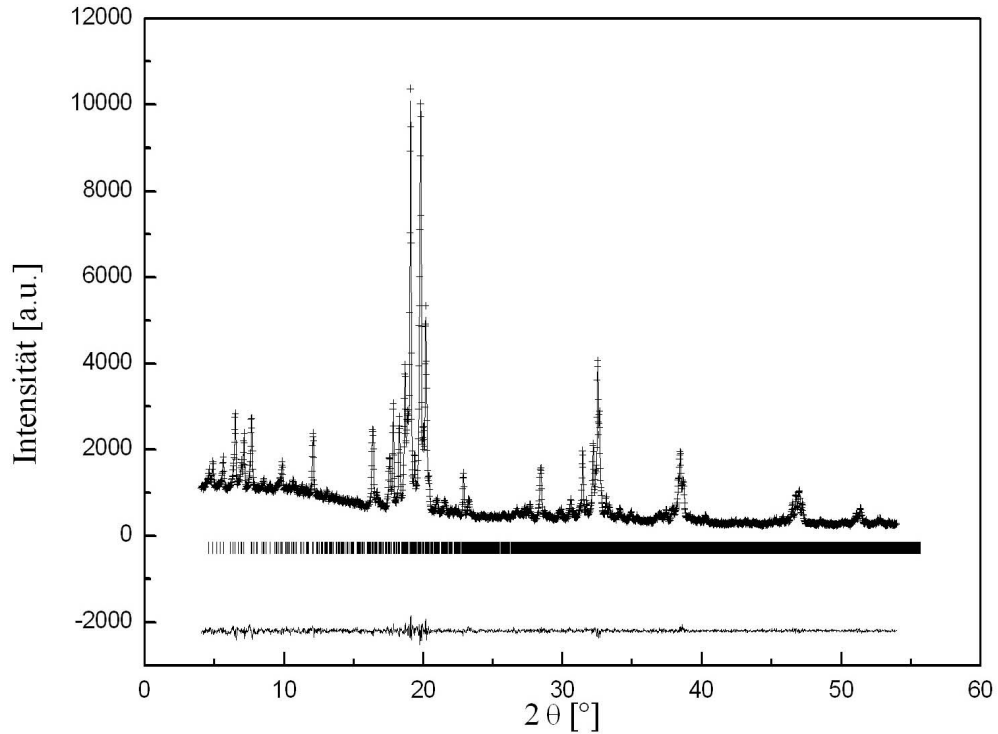


Abb. 5.4: Rietveld-Verfeinerung des Pulverdiagramms der Probe (a). Das gemessene Röntgenpulverdiagramm (Kreuze) ist dem auf dem Modell basierenden, berechneten Diagramm (durchgezogene Linie) überlagert. Die vertikalen Striche markieren die zu erwartenden Bragg-Reflexe. Ganz unten im Bild ist die Differenzkurve gezeigt, welche die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm als Ergebnis der Strukturverfeinerung darstellt.

Das gemessene Diffraktogramm (Kreuze) ist dem berechneten (durchgezogene Linie) überlagert. Die vertikalen Striche markieren die berechneten Positionen der BRAGG-Reflexe. Die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm wird graphisch durch die Kurve ganz unten in der Abbildung 5.4 dargestellt. Die verfeinerten Gitterparameter und die entsprechenden Gütefaktoren sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Probenbezeichnung	Qx161(a)
Raumgruppe	P6 ₃ /mmc
a	20.1721(2) Å
c	24.8528(4) Å
R_{wp}	8.66 %
Gof	1.2

Tab. 5.1: Verfeinerte Gitterparameter und Gütekriterien der Probe Qx161(a).

Ein Vergleich mit den in der Literatur publizierten Gitterkonstanten ($a = 20.1911(15)$ Å und $c = 24.8540(19)$ Å für μ -Al₄Cr [15]) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die im

Pulverdiagramm der Probe (c) zusätzlich zu den Peaks der Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ auftretenden Reflexe konnten in der monoklinen Raumgruppe der Phase $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ indiziert werden. Die RIETVELD-Verfeinerung dieser Daten zeigt Abbildung 5.5.

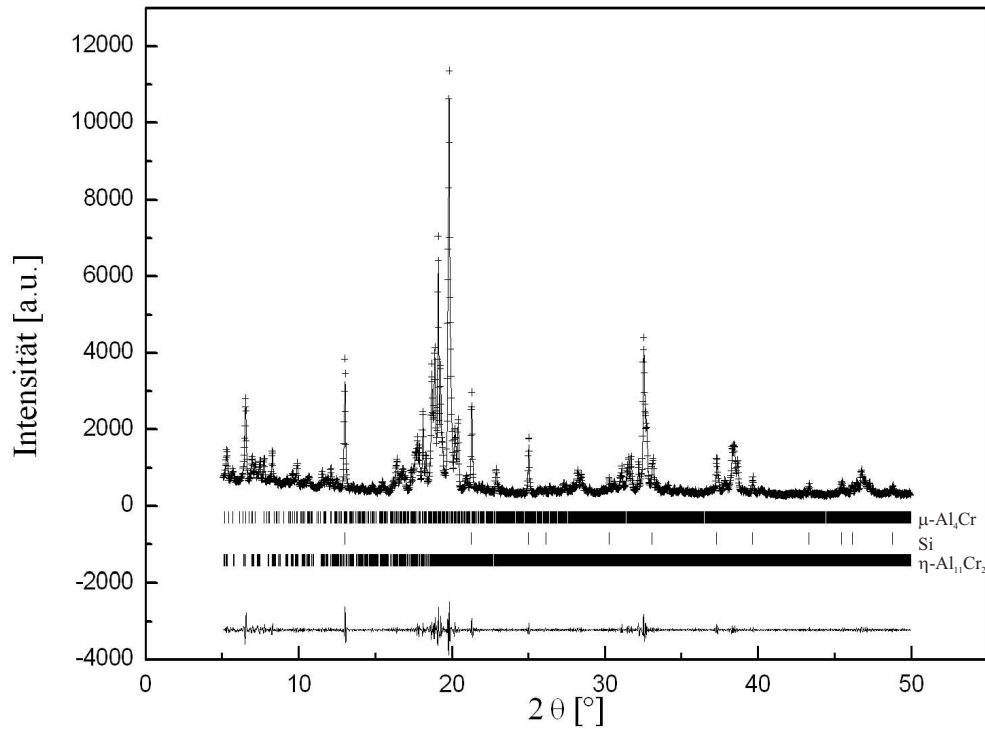


Abb. 5.5: Rietveld-Verfeinerung des Pulverdiagramms der Probe (c): Der Messung sind die beiden simulierten Diffraktogramme der hexagonalen Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ und der monoklinen Phase $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ überlagert. Es wurde mit Silicium als internem Standard gemessen.

Das Auftreten von Al_7Cr , der letzten Phase vor Erreichen des Eutektikums, konnte anhand der Pulverdiffraktogramme nicht nachgewiesen werden.

Zur Messung der Stabilität der einzelnen Phasen wurden die Proben aus den verschiedenen Bereichen des Kristalls mit Hilfe der Differenzthermoanalyse untersucht. Phasenübergänge und strukturelle Phasenumwandlungen verursachen eine negative (exothermer Prozess) oder positive (endothermer Prozess) Abweichung von der Nulllinie. Abbildung 5.6 zeigt die Aufheizkurven der drei Proben (a), (b) und (c).

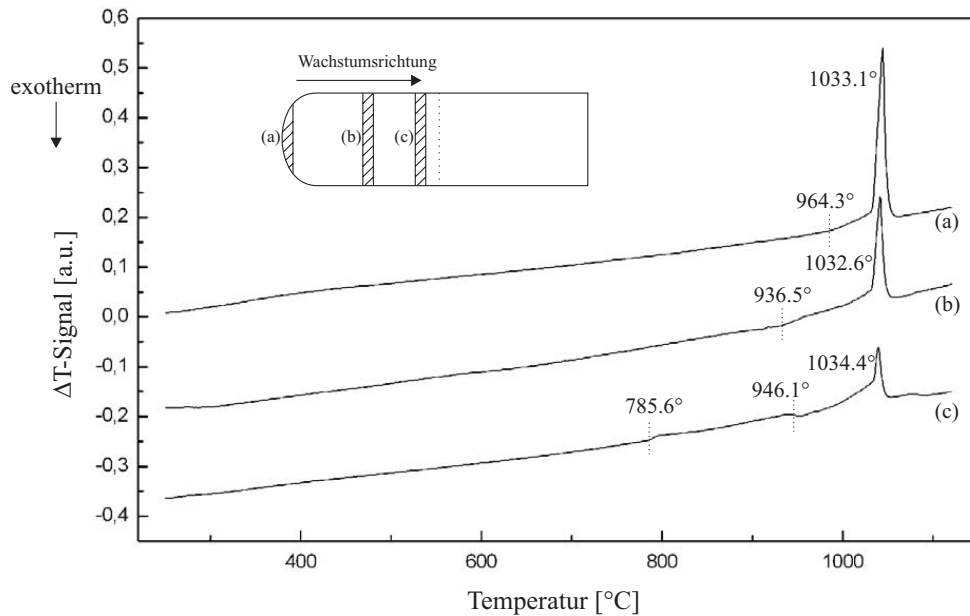


Abb. 5.6: DTA-Aufheizkurven der normalerstarten Legierung $\text{Al}_{89}\text{Cr}_{11}$: (a) zuerst erstarrter Bereich, (b) Probe aus dem mittleren Teil des Kristalls, (c) kurz vor Erreichen des binären Eutektikums. Die Aufheizrate betrug 5 K/min.

Die endothermen Peaks in den Messkurven (a), (b) und (c) bei der Temperatur $T \approx 1033^\circ\text{C}$, zeigen die peritektische Zersetzung der Phase Al_4Cr in Al_8Cr_5 und Schmelze an. Bei genauer Untersuchung der beiden DTA-Kurven (a) und (b) fällt auf, dass die Zersetzung der jeweiligen Probe bereits vor Erreichen der peritektischen Temperatur bei $T = 964^\circ\text{C}$ für die Probe (a) aus dem Anfangsteil des Kristalls und bei $T = 937^\circ\text{C}$ für die Probe (b) aus dem mittleren Teil des Kristalls, beginnt. Diese Temperatur entspricht etwa der Züchtungstemperatur, bei der dieser Teil des Kristalls gewachsen ist. Durch die Anreicherung von Aluminium in der Schmelze im Verlauf der Züchtung erniedrigt sich die Liquidustemperatur der flüssigen Phase und damit entsprechend auch die Züchtungstemperatur dem Verlauf der Liquiduskurve folgend.

Über die Stabilität der η -Phase herrscht in der Literatur Uneinigkeit. Nach Grushko et al. [9] ist $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ bis mindestens 600°C stabil. Eine eutektoide Umwandlung von $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ in Al_4Cr und Al_7Cr , wie sie in dem von Okamoto [5] veröffentlichten Phasendiagramm beschrieben ist, konnte nicht nachgewiesen werden. Danach lässt sich die bei $T \approx 786^\circ\text{C}$ einsetzende Reaktion, als beginnende Zersetzung der η -Phase interpretieren. Dafür spricht auch, dass man bei einer eutektoiden Umwandlung in der Aufheizkurve eine exotherme und keine endotherme Reaktion erwarten würde.

Welche Reaktion den Sprung in der Aufheizkurve bei etwa 946°C verursacht, ist unklar. Aus den Ergebnissen bestätigt sich das Auftreten der hexagonalen Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ und der monoklinen Phase $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$. Dass Al_7Cr nicht nachgewiesen werden konnte, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass der Anteil dieser Phase in der untersuchten Probe zu gering war. Der Anstieg der Al-Konzentration vor Erreichen des Eutektikums deutet auf das mögliche Auftreten dieser Phase hin.

Al-Cr-Fe

Abb. 5.7 zeigt eine aufgeschnittene und polierte Hälfte der nach dem BRIDGMAN-Verfahren gezüchteten Probe im System Al-Cr-Fe aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{87}\text{Cr}_8\text{Fe}_5$.

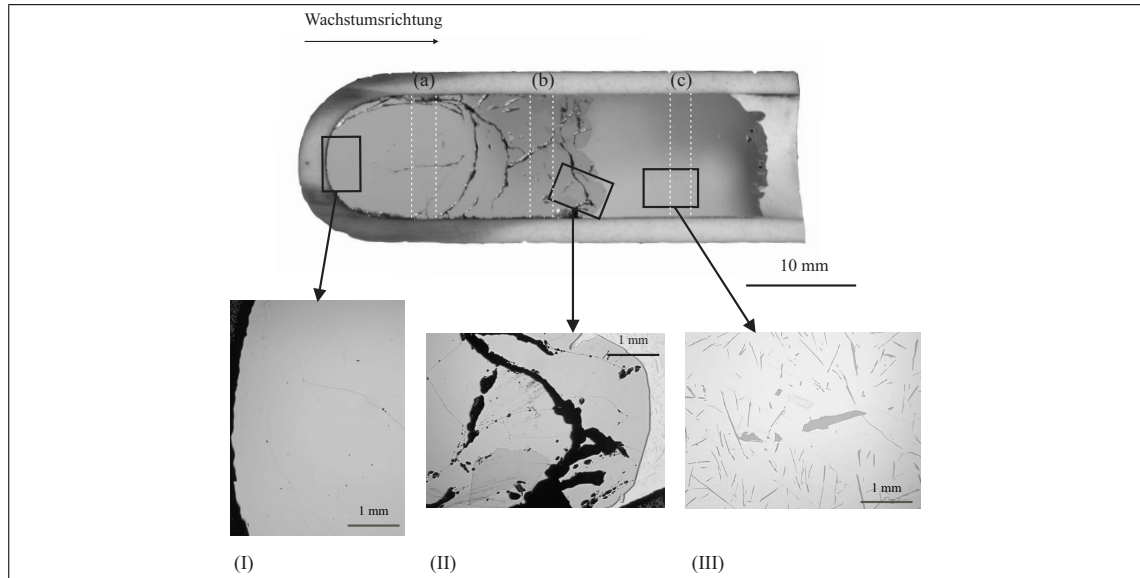


Abb. 5.7: Polierter Halbbarren des BRIDGMAN-Experiments mit auflichtmikroskopischen Bildern der einzelnen Bereiche (I) primär erstarrter einphasiger Bereich, (II) 2-phasiger Bereich, (III) ternäres Eutektikum. Aus den Bereichen (a), (b) und (c) wurden Proben für die Röntgenstrukturanalyse und die DTA-Messungen entnommen.

Die im unteren Teil der Abbildung 5.7 gezeigten auflichtmikroskopischen Bilder lassen am Anfang der Probe einen einphasigen Bereich erkennen (siehe Abb. 5.7 (I)), im mittleren Teil, kurz vor Erreichen des Eutektikums, tritt eine zweite, dunkler erscheinende Phase auf (siehe Abb. 5.7 (II) im unteren Teil des Bildes) und im letzten Bild ist schließlich das Gefüge eines ternären Eutektikums sichtbar, das aus fast reinem Aluminium besteht (siehe Abb. 5.7 (III)). Die mittlere Zusammensetzung des primär erstarrten Bereichs von $\text{Al}_{78.9}\text{Cr}_{15.5}\text{Fe}_{5.6}$ ändert sich in unmittelbarer Nähe der zweiten Phase nach $\text{Al}_{80.6}\text{Cr}_{12.0}\text{Fe}_{7.4}$. Die mittlere Zusammensetzung der zweiten Phase wurde mit $\text{Al}_{77.1}\text{Cr}_{2.3}\text{Fe}_{20.6}$ gemessen, entsprechend $\text{Al}_{13}(\text{Cr},\text{Fe})_4$. Daraus ergibt sich folgender Kristallisationsverlauf für eine Schmelze mit dieser Ausgangszusammensetzung: zunächst kristallisiert eine Phase $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$ mit einer Zusammensetzung von $\text{Al}_{78.9}\text{Cr}_{15.5}\text{Fe}_{5.6}$. Die Schmelze reichert sich dadurch an Al und Fe an, während der relative Cr-Gehalt abnimmt, so lange, bis ein Drei-Phasen-Koexistenzgebiet erreicht ist, in dem Schmelze, $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$ und auch $\text{Al}_{13}(\text{Cr},\text{Fe})_4$ miteinander im Gleichgewicht liegen. Bei Erreichen des ternären Eutektikums kristallisiert schließlich als vierte Phase im Gleichgewicht fast reines Aluminium.

Röntgenpulvermessungen wurden von den Proben (a) und (b) durchgeführt und die Daten mit Hilfe der RIETVELD-Methode ausgewertet. Die Pulverdaten der Probe (a) lassen sich, anders als das Pulverdiffraktogramm der binären Phase Al_4Cr , mit dem Strukturmodell

der orthorhombischen Phase, welches von Deng et al. [27] veröffentlicht wurde, verfeinern (siehe Abb. 5.8).

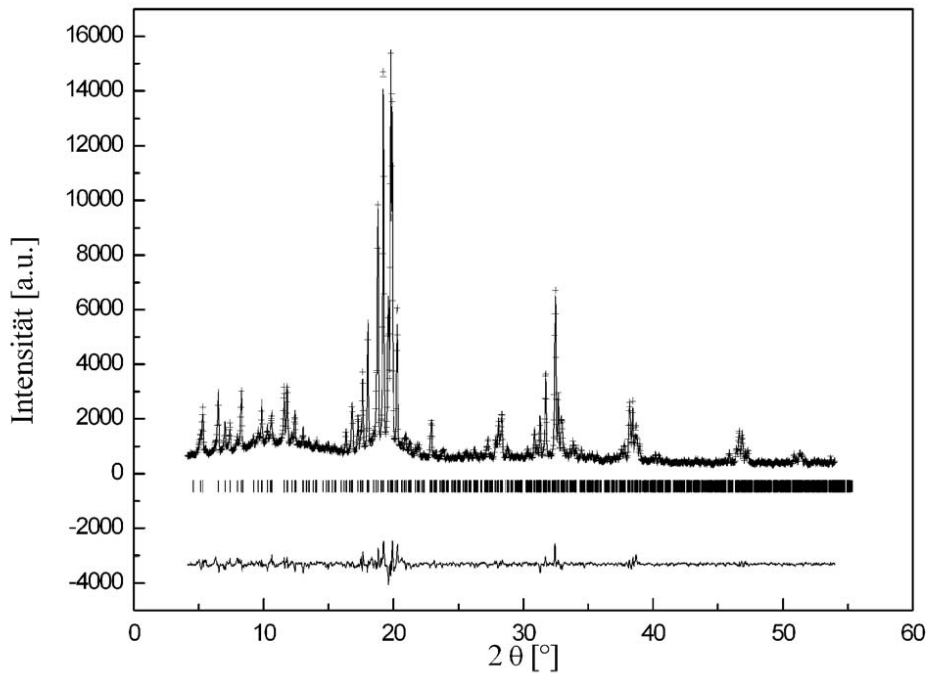


Abb. 5.8: Rietveld-Verfeinerung des Pulverdiagramms der Probe (a). Kreuze: Messwerte, Linie: berechnetes Diffraktogramm, vertikale Striche: berechnete Reflexlagen, unten: Differenzkurve.

Die Gitterparameter und Gütefaktoren der Verfeinerung sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die Gitterkonstanten stimmen gut mit den aus der Literatur bekannten überein ($a = 12.500(6)$ Å $b = 12.617(2)$ Å und $c = 30.651(8)$ Å [27]).

Probenbezeichnung	Qx153(a)
Raumgruppe	<i>Immm</i>
a	12.4951(2) Å
b	12.5243(1) Å
c	30.6156(4) Å
R_{wp}	13.2 %
Gof	2.1

Tab. 5.2: Verfeinerte Gitterparameter und Gütekriterien der Probe Qx153(a).

Nach der Veröffentlichung von Palm [4] weist das Existenzgebiet von $Al_4(Cr,Fe)$ bei $T = 1000^\circ\text{C}$ eine gewisse Phasenbreite auf. Danach kann die binäre Phase Al_4Cr bei dieser Temperatur maximal etwa 12 at.% Fe lösen. Handelt es sich bei $Al_4(Cr,Fe)$ um eine ternäre Erweiterung der binären Phase, sollten sich die Raumgruppen nicht unterscheiden. Es findet offensichtlich ein Übergang von einer hexagonalen in eine orthorhombische Struktur

statt. Ausgehend von dem von Palm [4] veröffentlichten isothermen Schnitt des Phasendiagramms Al-Cr-Fe wurden zur Untersuchung dieses Übergangs die Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen für die CZOCHRALSKI-Experimente systematisch im Cr/Fe-Verhältnis variiert und die primär erstarrten Bereiche der Kristalle mit ESMA und XPD untersucht. Wie die Ergebnisse der mikroskopischen Methoden erwarten lassen, treten im Pulverdiffraktogramm der Probe (b) zusätzliche Reflexe auf, die sich zum größten Teil mit dem Auftreten der zweiten Phase $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4$ erklären lassen. In dieser Verfeinerung wurde ein sogenannter LEBAIL-Fit [78] durchgeführt, d.h. es wurden nur die Gitter- und Profilparameter verfeinert. Als Startwerte wurden die Gitterparameter der orthorhombischen Phase $\text{o-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ ($Immm$, $a = 12.500(6)$ Å, $b = 12.617(2)$ Å, $c = 30.651(8)$ Å [27]) und der monoklinen Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ($C2/m$, $a = 15.492(2)$ Å, $b = 8.078(2)$ Å, $c = 12.471(1)$ Å, $\beta = 107.69(1)^\circ$ [32]) verwendet (siehe Abb. 5.9).

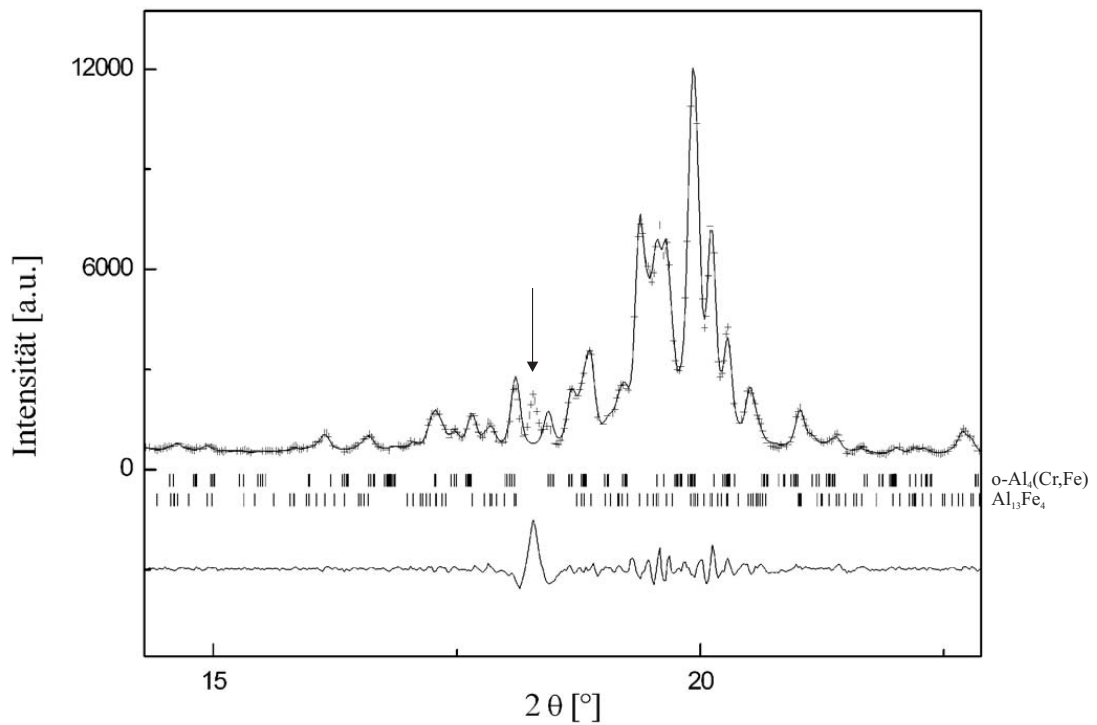


Abb. 5.9: LEBAIL-Fit mit den Gitterparametern der orthorhombischen Phase $\text{o-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ und der monoklinen Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$. Der Pfeil markiert einen Peak, der sich weder monoklin noch orthorhombisch indizieren lässt.

Einige Reflexe dieser Pulvermessung lassen sich weder monoklin noch orthorhombisch indizieren. In Abbildung 5.9 ist einer davon durch einen Pfeil gekennzeichnet. Lösungsmiteleteinschlüsse aus Al-reicher Lösung können ausgeschlossen werden, da die Reflexe von Aluminium bei anderen Beugungswinkeln auftreten würden. Dies und die deutliche Änderung der Zusammensetzung von $\text{Al}_{78.9}\text{Cr}_{15.5}\text{Fe}_{5.6}$ nach $\text{Al}_{80.6}\text{Cr}_{12.0}\text{Fe}_{7.4}$ in der Nähe der zweiten Phase $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4$ weisen darauf hin, dass in der untersuchten Probe noch mindestens eine zusätzliche Phase vorhanden ist. Darauf wird im Folgenden noch genauer

eingegangen.

Zusätzlich zu den Pulvermessungen wurden die Proben aus den drei verschiedenen Bereichen des Kristalls mit Hilfe der DTA charakterisiert. Die Abbildung 5.10 zeigt die Aufheizkurven der drei Messungen. Die Aufheizrate betrug 5 K/min.

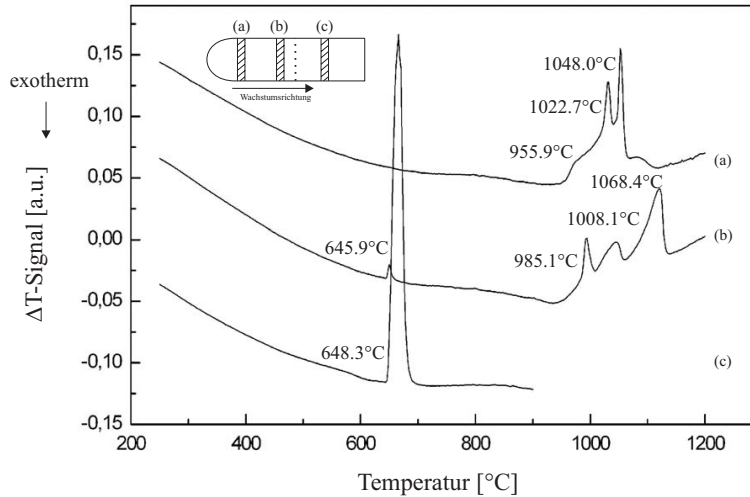


Abb. 5.10: DTA-Aufheizkurven der normalerstarnten Legierung $\text{Al}_{87}\text{Cr}_8\text{Fe}_5$: (a) zuerst erstarrter Bereich, (b) Probe aus dem mittleren Teil des Kristalls, (c) kurz vor Erreichen des binären Eutektikums. Die Aufheizrate betrug 5 K/min.

Probe (a) beginnt sich beim Erreichen der Temperatur von $T = 956^\circ\text{C}$ zu zersetzen. Dieser endotherme Vorgang ist bei einer Temperatur von $T = 1048^\circ\text{C}$ beendet. Welche Reaktion den endothermen Peak bei $T = 1022^\circ\text{C}$ verursacht, ist nicht eindeutig geklärt. Möglicherweise findet hier ein struktureller Phasenübergang statt.

Die drei endothermen Peaks in der Aufheizkurve der Probe (b) lassen sich mit dem Zersetzungs Vorgang der drei Phasen $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$, $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4$ und der noch nicht identifizierten dritten Phase erklären. Die beiden endothermen Peaks in den Kurven (b) und (c) bei $T = 646^\circ\text{C}$ und $T = 648^\circ\text{C}$ kennzeichnen das Aufschmelzen Al-reichen Lösungsmittels (für Probe (b)) bzw. des Al-reichen, eutektisch erstarrten Gefüges (für Probe (c)).

Die Auswertung des dritten Bridgman-Experimentes im System Al-Cr-Fe, welches ausgehend von einer Fe-reicheren Schmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{89}\text{Cr}_3\text{Fe}_8$ durchgeführt wurde, ergab eine Kristallisationsfolge in umgekehrter Reihenfolge. Die zuerst kristallisierende Phase ist $\text{Al}_{13}(\text{Cr,Fe})_4$ mit einer Zusammensetzung entsprechend $\text{Al}_{76,0}\text{Cr}_{2,1}\text{Fe}_{20,9}$. Das Pulverdiffraktogramm kann mit dem Strukturmodell der binären monoklinen Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ [32] verfeinert werden. Der darauf folgende Teil der Probe ist zunächst einphasig, bestehend aus einer Phase der durchschnittlichen Zusammensetzung $\text{Al}_{81,0}\text{Cr}_{11,7}\text{Fe}_{7,3}$, also etwa $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$. Das Pulverdiagramm dieser Probe konnte mit keinem aus der Literatur bekannten Strukturmodell verfeinert werden. Vor Erreichen des ternären Eutektikums wurde ein zweiphasiger Bereich identifiziert, der aus der eben genannten unbekannten Phase und $\text{Al}_{13}(\text{Cr,Fe})_4$ besteht. Die Zusammensetzung der unbekannten Phase entspricht der Zusammensetzung der nicht identifizierten Phase ($\text{Al}_{80,6}\text{Cr}_{12,0}\text{Fe}_{7,4}$) in dem Kristall, der

aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{87}\text{Cr}_8\text{Fe}_5$ gezüchtet wurde.

Von Pavlyuchkov et al. [79] wurde in einer Al-Cr-Fe Legierung, die bei 800°C getempert worden war, eine hexagonale Phase der Zusammensetzung $\text{Al}_{82.5}\text{Cr}_{11.5}\text{Fe}_6$ mit den Gitterkonstanten $a = 17.4 \text{ \AA}$ und $c = 41.4 \text{ \AA}$ nachgewiesen. Diese Phase wird deswegen als H-Phase bezeichnet. Die Pulverdiffraktogramme der unbekannten und dieser hexagonalen Phase stimmen überein (siehe Abbildung 5.11).

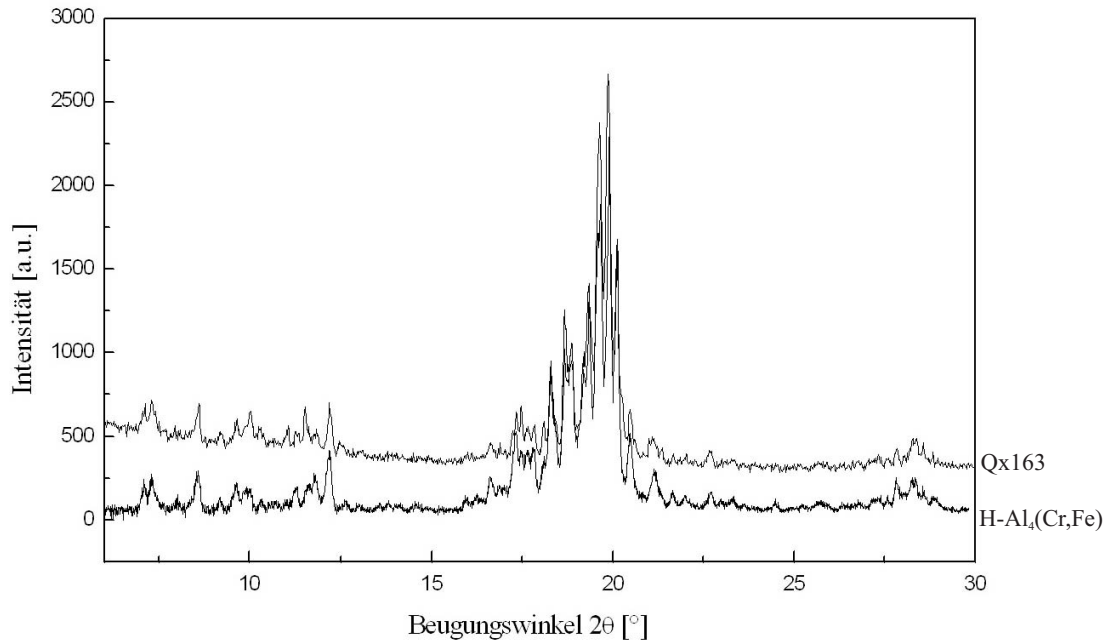


Abb. 5.11: Übereinstimmung des Pulverdiffraktogramms der von Pavlyuchkov et al. [79] publizierten Phase mit dem der unbekannten Phase mit einer Zusammensetzung von $\text{Al}_{81.0}\text{Cr}_{11.7}\text{Fe}_{7.3}$.

Die Struktur dieser Phase, die im Folgenden als $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ bezeichnet wird, wurde im Rahmen dieser Arbeit gelöst und wird im Kapitel 5.5.2 „Strukturlösung der Phase $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ “ diskutiert.

5.1.2 Fest-flüssig-Phasengleichgewichte im System Al-Cr-Fe

Zur Untersuchung der fest-flüssig-Gleichgewichte im System Al-Cr-Fe und des Übergangs von der hexagonalen Struktur der binären Phase in die orthorhombische Struktur der ternären Erweiterung wurde bei der Züchtung der Kristalle nach der CZOCHRALSKI-Methode das Cr/Fe-Verhältnis der Zusammensetzung der Ausgangsschmelze systematisch zwischen $\text{Al}_{88}\text{Cr}_{12}\text{Fe}_0$ und $\text{Al}_{87}\text{Cr}_6\text{Fe}_7$, d.h. im Fe-Gehalt von 0 at.% Fe bis 7 at.% Fe, variiert. Die Zusammensetzung der primär erstarrten Bereiche der Kristalle, welche zu Beginn der Züchtung im Gleichgewicht mit der Schmelze lagen, wurde mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse gemessen. Die so erhaltenen Punkte sind in Abbildung 5.12 in den isothermen Schnitt des Phasendiagramms von Al-Cr-Fe nach Palm [4] eingezeichnet und markieren den Al-reichen Rand des Existenzgebietes von $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$. Die entsprechenden Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen (schwarze Punkte) sind mit den Zusammensetzungen

der jeweiligen festen Phasen (graue Punkte) durch Konoden, welche bei einer bestimmten Temperatur miteinander im Gleichgewicht stehende Phasen kennzeichnen, verbunden.

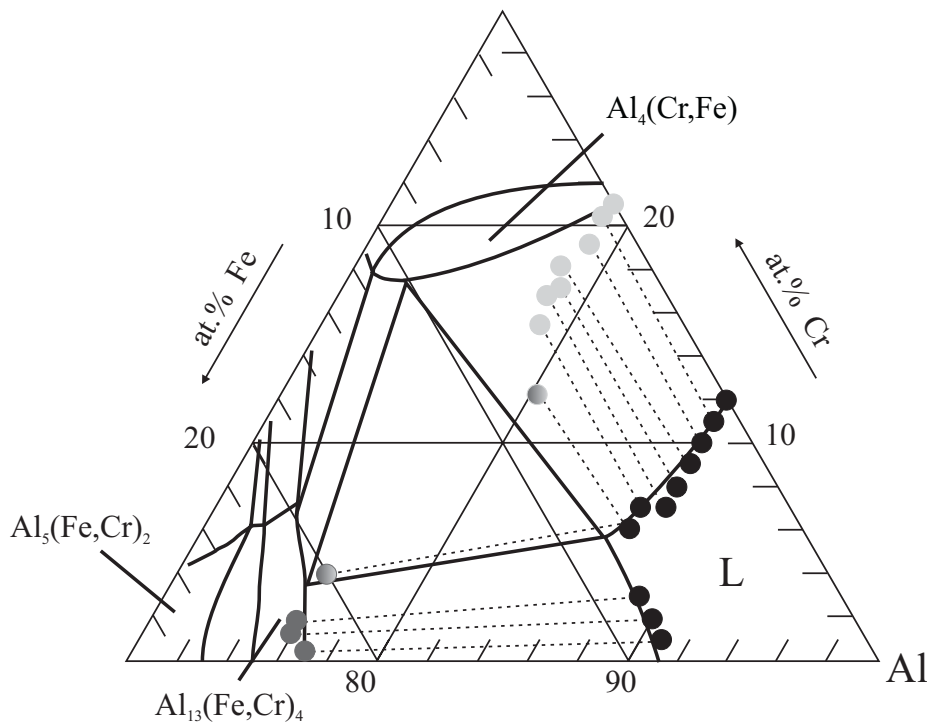


Abb. 5.12: Fest-flüssig-Gleichgewichte im System Al-Cr-Fe, eingezeichnet in den aus der Literatur [4] bekannten isothermen Schnitt bei 1000°C. Die entsprechenden Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen (schwarze Punkte) sind mit den Zusammensetzungen der jeweiligen festen Phasen (graue Punkte) durch Kondoden verbunden.

Die Tabelle 5.3 fasst die Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen und die jeweils damit im Gleichgewicht stehende Zusammensetzung der festen Phase zusammen.

Abweichend von dem in der Literatur publizierten Phasendiagramm [4] zeigt die Al-reiche Grenze des Existenzgebietes einen Verlauf eher parallel einer Linie konstanter Al-Konzentration als parallel einer Linie konstanter Cr-Konzentration. Der Al-Gehalt der Kristalle ist mit (78.5 ± 0.5) at.% mehr oder weniger konstant, während der Cr-Gehalt zu- und der Fe-Gehalt entsprechend abnimmt.

Die Fe-reichste Zusammensetzung einer Schmelze, die für die Züchtung eines CZOCHRALSKI-Kristalls gewählt wurde, war $\text{Al}_{87}\text{Cr}_6\text{Fe}_7$. Da sich diese Zusammensetzung nach dem Phasendiagramm von Palm [4] bereits sehr nahe am Dreiphasen-Koexistenzgebiet zwischen Schmelze, $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ und $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4$ befindet, wurde in diesem Kristall kein großer einphasiger Bereich der Phase $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ erwartet. Nach der Züchtung wurde aus der Mitte des Kristalls eine Scheibe herausgeschnitten und anschließend für die Untersuchung mit der Elektronenstrahlmikroanalyse präpariert. Dabei zeigte sich, dass der Kristall bereits zu Beginn der Züchtung zweiphasig gewachsen war (siehe Abb. 5.13). Gegen Ende der Züchtung kann man Al-reiche Einschlüsse im Kristall erkennen, die in Abbildung 5.13 durch

Probenbezeichnung	Zusammensetzung der Ausgangsschmelze [at.%]	Zusammensetzung der Kristalle [at.%]
System Al-Cr		
Qx195	$\text{Al}_{88}\text{Cr}_{12}$	$\text{Al}_{79}\text{Cr}_{21}$
System Al-Cr-Fe		
Qx174	$\text{Al}_{88}\text{Cr}_{11}\text{Fe}_1$	$\text{Al}_{78.7}\text{Cr}_{20.6}\text{Fe}_{0.7}$
Qx165	$\text{Al}_{88}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_2$	$\text{Al}_{78.9}\text{Cr}_{19.3}\text{Fe}_{1.8}$
Qx164	$\text{Al}_{88}\text{Cr}_9\text{Fe}_3$	$\text{Al}_{78.3}\text{Cr}_{18.2}\text{Fe}_{3.5}$
Qx193	$\text{Al}_{88}\text{Cr}_8\text{Fe}_4$	$\text{Al}_{78.8}\text{Cr}_{17.2}\text{Fe}_{4.0}$
Qx169	$\text{Al}_{88}\text{Cr}_7\text{Fe}_5$	$\text{Al}_{78.4}\text{Cr}_{16.8}\text{Fe}_{4.8}$
Qx159	$\text{Al}_{87}\text{Cr}_7\text{Fe}_6$	$\text{Al}_{78.8}\text{Cr}_{15.5}\text{Fe}_{5.7}$
Qx160	$\text{Al}_{87}\text{Cr}_6\text{Fe}_7$	$\text{Al}_{80.29}\text{Cr}_{12.26}\text{Fe}_{7.45}$ und $\text{Al}_{76.18}\text{Cr}_{3.65}\text{Fe}_{20.17}$ (zweiphasig)
Qx180	$\text{Al}_{89}\text{Cr}_3\text{Fe}_8$	$\text{Al}_{75.6}\text{Cr}_{1.7}\text{Fe}_{22.7}$
Qx182	$\text{Al}_{90}\text{Cr}_2\text{Fe}_8$	$\text{Al}_{75.6}\text{Cr}_{1.1}\text{Fe}_{23.3}$
Qx184	$\text{Al}_{91}\text{Cr}_1\text{Fe}_8$	$\text{Al}_{76.7}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{22.8}$

Tab. 5.3: Zusammensetzung der Ausgangsschmelze und der damit im Gleichgewicht stehenden festen Phase.

einen Pfeil markiert sind. Die Zusammensetzung der beiden Hauptphasen wurde mit der Elektronenstrahlmikroanalyse gemessen. Die hellere Phase hat eine Al-reichere Zusammensetzung entsprechend $\text{Al}_{80.29}\text{Cr}_{12.26}\text{Fe}_{7.45}$, gehört also zum $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ -Typ. Die dunklere Phase ist die Al-ärmere Phase $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4$. Die Zusammensetzung dieser Phase wurde mit $\text{Al}_{76.18}\text{Cr}_{3.65}\text{Fe}_{20.17}$ bestimmt. Diese Schmelzzusammensetzung markiert mit den Zusammensetzungen der festen Phasen ein Dreiphasen-Koexistenzgebiet und den Rand des Existenzgebietes von $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$.

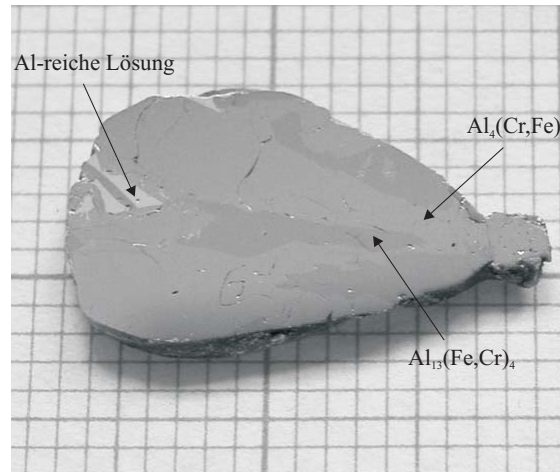


Abb. 5.13: Polierte Scheibe aus dem mittleren Teil des Kristalls, der aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{87}\text{Cr}_6\text{Fe}_7$ gezüchtet wurde. In der polierten Scheibe sind die beiden Phasen $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4$ und $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ als dunklere und hellere Bereiche zu erkennen. Die mittlere Zusammensetzung dieser Phasen wurde mit $\text{Al}_{76.18}\text{Cr}_{3.65}\text{Fe}_{20.17}$ und $\text{Al}_{80.29}\text{Cr}_{12.26}\text{Fe}_{7.45}$ gemessen.

Von der Al-ärmeren Phase $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4$ wurden drei Kristalle ausgehend von Schmelzen der Zusammensetzungen $\text{Al}_{91}\text{Cr}_1\text{Fe}_8$, $\text{Al}_{90}\text{Cr}_2\text{Fe}_8$ und $\text{Al}_{89}\text{Cr}_3\text{Fe}_8$ gezüchtet und die Zusammensetzung der Kristalle mit der Elektronenstrahlmikroanalyse bestimmt. Die Zusammensetzungen sind in Tab. 5.3 eingetragen und die entsprechenden Punkte in den isothermen Schnitt des Phasendiagramms von Al-Cr-Fe in Abb. 5.12 eingezeichnet. Die Al-reiche Grenze des Existenzgebietes dieser Phase stimmt mit den gefundenen Punkten sehr gut überein.

5.1.3 Phasenanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Proben aus den primär erstarrten Bereichen der nach der CZOCHRALSKI-Methode gezüchteten Kristalle wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und die Daten mit der RIETVELD-Methode analysiert. Die Messungen wurden jeweils mit und ohne Silicium als internem Standard durchgeführt, um die Gitterkonstanten möglichst präzise bestimmen zu können. Die Gitterkonstanten, die aus den Messungen mit Standard bestimmt wurden, wurden in den Verfeinerungen, die im Folgenden beschrieben sind, übernommen.

Die Proben der Phase $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ konnten abhängig vom Cr/Fe-Verhältnis unterschiedlichen Strukturmodellen zugeordnet werden.

Ausgehend von den Ergebnissen der BRIDGMAN-Experimente wurde zunächst das Diffraktogramm des Kristalls mit einer fast binären Zusammensetzung von $\text{Al}_{78.7}\text{Cr}_{20.6}\text{Fe}_{0.7}$ analysiert. Das Pulverdiagramm dieses Kristalls konnte ebenfalls in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ verfeinert werden, in welcher auch die binäre Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ [15] kristallisiert. Die Verfeinerung zeigt Abbildung 5.14.

Die Gitterparameter und Gütekriterien, die sich aus der Verfeinerung ergeben, sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt.

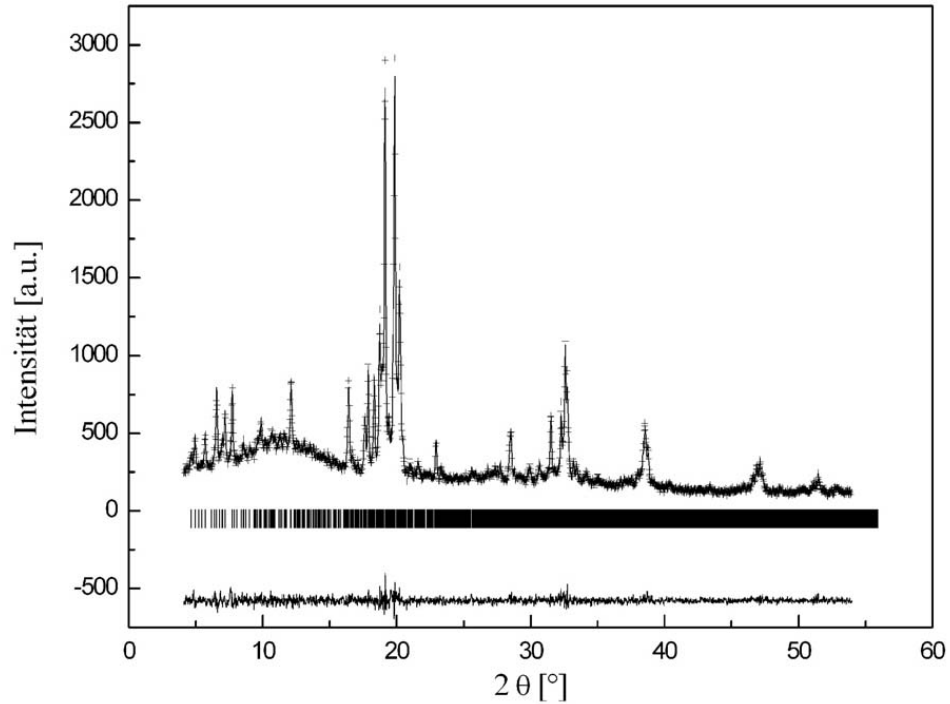


Abb. 5.14: RIETVELD-Verfeinerung des Pulverdiagramms des Kristalls mit einer Zusammensetzung von $\text{Al}_{78.7}\text{Cr}_{20.6}\text{Fe}_{0.7}$. Kreuze: Messwerte, Linie: berechnetes Diffraktogramm, vertikale Striche: berechnete Reflexlagen, unten: Differenzkurve.

Probe	Qx174
Zusammensetzung	$\text{Al}_{78.7}\text{Cr}_{20.6}\text{Fe}_{0.7}$
Raumgruppe	$P6_3/mmc$
a	20.1379(4) Å
c	24.8292(9) Å
R_{wp}	14.6 %
Gof	1.0

Tab. 5.4: Verfeinerte Gitterparameter und Gütekriterien der Probe Qx174.

Die Gitterparameter sind mit denen der binären Phase ($a = 20.1911(15)$ Å, $c = 24.8540(19)$ Å [15]) vergleichbar.

Das Pulverdiffraktogramm des Kristalls mit einer Zusammensetzung von $\text{Al}_{78.9}\text{Cr}_{19.3}\text{Fe}_{1.8}$, also einem Fe-Gehalt von etwa 2 at.%, zeigte die beste Übereinstimmung mit dem aus dem Modell der binären Phase $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ berechneten Diagramm. $\varepsilon\text{-Al}_4\text{Cr}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm$ mit den Gitterkonstanten $a = 12.521(1)$ Å, $b = 34.705(2)$ Å und $c = 20.223(1)$ Å [16]. Abbildung 5.15 zeigt das Ergebnis dieser Verfeinerung.

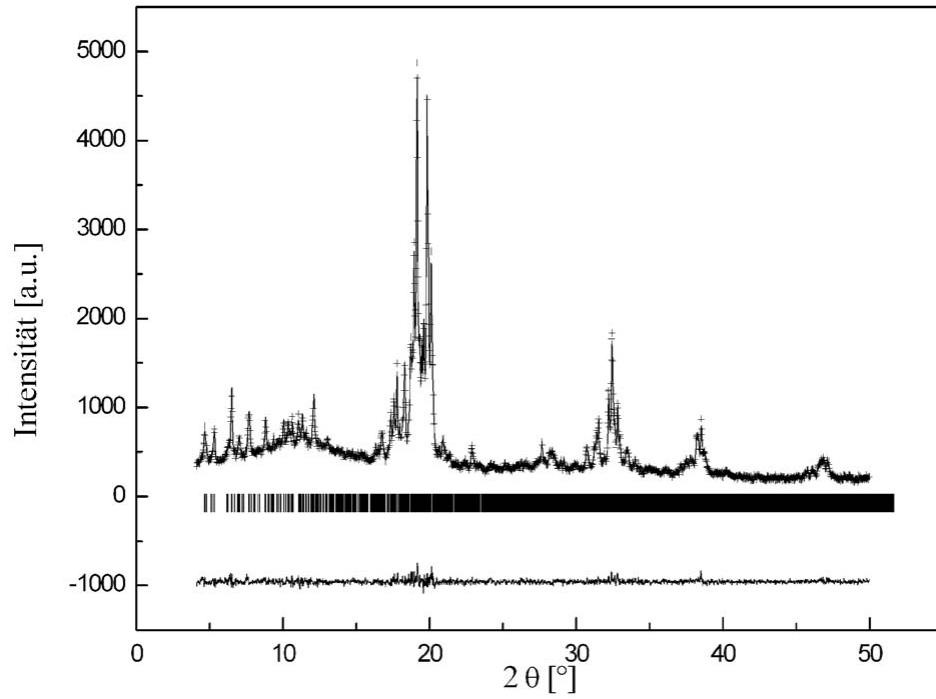


Abb. 5.15: RIETVELD-Verfeinerung des Pulverdiagramms des Kristalls mit einer Zusammensetzung von $\text{Al}_{78.9}\text{Cr}_{19.3}\text{Fe}_{1.8}$. Kreuze: Messwerte, Linie: berechnetes Diffraktogramm, vertikale Striche: berechnete Reflexlagen, unten: Differenzkurve.

Die Gitterkonstanten und Güteparameter fasst Tabelle 5.5 zusammen.

Probe	Qx165
Zusammensetzung	$\text{Al}_{78.9}\text{Cr}_{19.3}\text{Fe}_{1.8}$
Raumgruppe	<i>Cmcm</i>
<i>a</i>	12.4984(3) Å
<i>b</i>	34.7373(9) Å
<i>c</i>	20.2129(5) Å
R_{wp}	10.3 %
<i>Gof</i>	1.0

Tab. 5.5: Verfeinerte Gitterparameter und Gütekriterien der Probe Qx165.

Kristalle mit einem Fe-Gehalt ≥ 3 at.% kristallisieren in der Raumgruppe *Immm*. Stellvertretend wird nur die Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms des Kristalls mit einer Zusammensetzung entsprechend $\text{Al}_{78.8}\text{Cr}_{17.2}\text{Fe}_{4.0}$ in Abbildung 5.16 gezeigt. Die von Deng et al. [27] publizierten Gitterparameter sind $a = 12.500(6)$ Å, $b = 12.617(2)$ Å und $c = 30.651(8)$ Å.

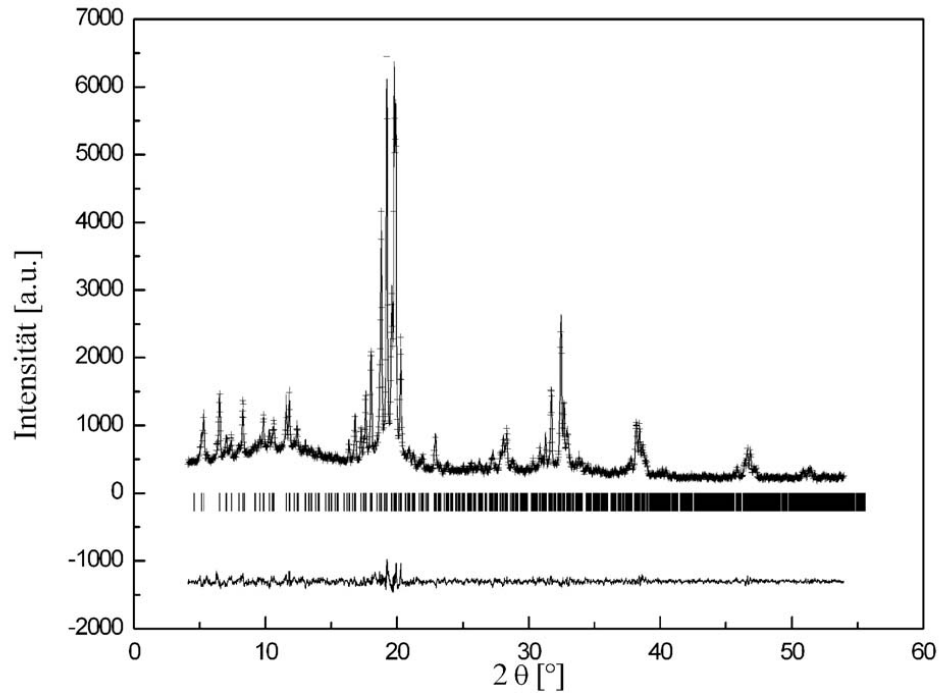


Abb. 5.16: RIETVELD-Verfeinerung des Pulverdiagramms des Kristalls mit einer Zusammensetzung von $\text{Al}_{78.8}\text{Cr}_{17.2}\text{Fe}_{4.0}$. Kreuze: Messwerte, Linie: berechnetes Diffraktogramm, vertikale Striche: berechnete Reflexlagen, unten: Differenzkurve.

Die Parameter und Gütekriterien, die sich aus der Verfeinerung ergeben, sind in Tabelle 5.6 zusammengestellt.

Probe	Qx193
Zusammensetzung	$\text{Al}_{78.8}\text{Cr}_{17.2}\text{Fe}_{4.0}$
Raumgruppe	<i>Immm</i>
a	12.4964(2) Å
b	12.5298(2) Å
c	30.6173(6) Å
R_{wp}	12.7 %
Gof	1.3

Tab. 5.6: Verfeinerte Gitterparameter und Gütekriterien der Probe Qx193.

Auch die Pulverdaten der Kristalle der Phase $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4$, welche nach dem Phasen-

diagramm von Palm [4] eine ternäre Erweiterung der binären monoklinen Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ist, wurden mit Hilfe der RIETVELD-Methode analysiert. Die Pulverdiffraktogramme der primär erstarrten Bereiche dieser Kristalle können ausnahmslos in der Raumgruppe der binären Phase verfeinert werden ($C2/m$ mit $a = 15.492(2) \text{ \AA}$, $b = 8.078(2) \text{ \AA}$, $c = 12.471(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 107.69(1)^\circ$ [32]). Es handelt sich bei den gezüchteten Kristallen daher um eine echte ternäre Erweiterung der binären Phase. Da sich die Diffraktogramme deswegen nicht qualitativ unterscheiden, wird in Abbildung 5.17 stellvertretend nur die RIETVELD-Verfeinerung des Kristalls der Zusammensetzung $\text{Al}_{76.7}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{22.8}$ gezeigt. Die Peak-Positionen des internen Silicium-Standards sind entsprechend gekennzeichnet.

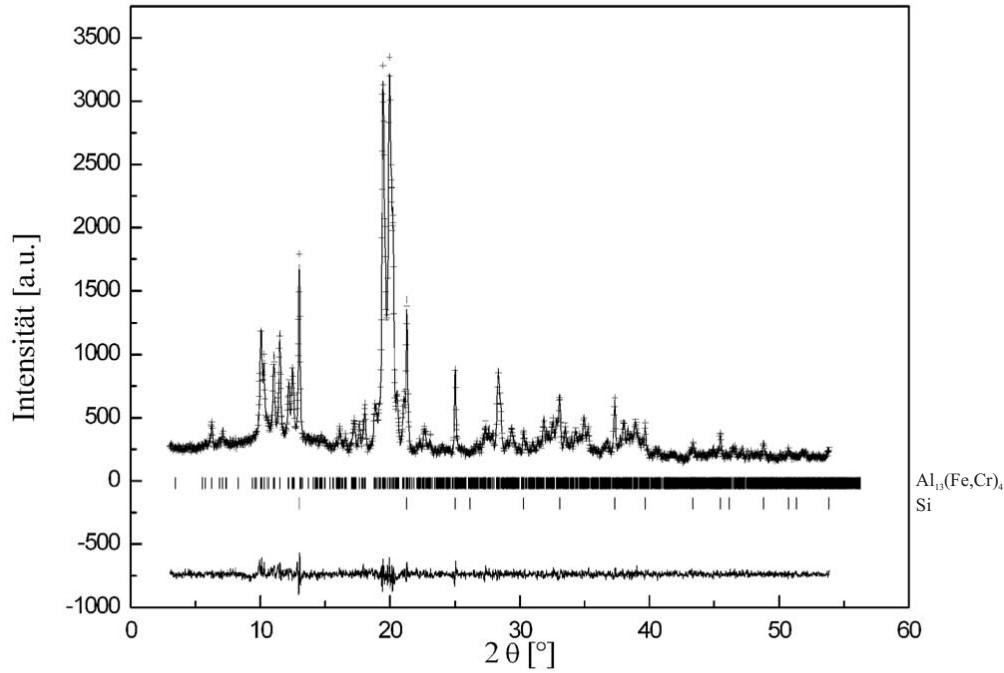


Abb. 5.17: RIETVELD-Verfeinerung des Pulverdiagramms des Kristalls mit einer Zusammensetzung von $\text{Al}_{76.7}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{22.8}$. Kreuze: Messwerte, Linie: berechnetes Diffraktogramm, vertikale Striche: berechnete Reflexlagen, unten: Differenzkurve.

Die Güte der Anpassung erreichte einen Wert von $Gof = 1.1$ und die Verfeinerung einen R-Wert von $R_{wp} = 11.6 \%$.

Nach Palm [4] kann die binäre Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ bei $T = 1000^\circ\text{C}$ maximal 6.4 at.% Cr in der Struktur lösen. Dabei nehmen bei der maximalen Löslichkeit gegenüber der binären Zusammensetzung die Gitterkonstanten a und c leicht zu, b und der Winkel β dagegen ab ($a = 15.543 \text{ \AA}$, $b = 8.029 \text{ \AA}$, $c = 12.450 \text{ \AA}$ und $\beta = 107.47^\circ$ [4]). In Tabelle 5.7 sind die Gitterparameter aus den RIETVELD-Verfeinerungen der Kristalle der ternären Erweiterung den Literaturwerten der binären Phase gegenübergestellt.

Probe	Qx180	Qx182	Qx184	Literatur[32]
Zusammensetzung	$\text{Al}_{75.6}\text{Cr}_{1.7}\text{Fe}_{22.7}$	$\text{Al}_{75.6}\text{Cr}_{1.1}\text{Fe}_{23.3}$	$\text{Al}_{76.7}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{22.8}$	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$
Raumgruppe	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$
a	15.573(1) \AA	15.526(1) \AA	15.5076(8) \AA	15.492(2) \AA
b	8.0638(6) \AA	8.0739(6) \AA	8.0800(4) \AA	8.078(2) \AA
c	12.492(1) \AA	12.481(1) \AA	12.4820(7) \AA	12.471(1) \AA
β	107.620(8) $^\circ$	107.65(1) $^\circ$	107.689(5) $^\circ$	107.69(1) $^\circ$

Tab. 5.7: Gitterparameter aus den RIETVELD-Verfeinerungen der ternären Erweiterungen von binärem $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$.

Es bestätigt sich der aus den Literaturwerten erwartete Trend: Die Gitterkonstanten a und c nehmen mit zunehmendem Cr-Gehalt zu, b und der monokline Winkel β werden kleiner. Für die ternäre Erweiterung mit Nickel $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ zeigt sich ein anderer Trend. In der Literatur [33] werden die Gitterkonstanten bei der maximalen Löslichkeit für Ni von 10 at.% mit $a = 15.437 \text{ \AA}$, $b = 8.109 \text{ \AA}$, $c = 12.43 \text{ \AA}$ und $\beta = 107.66^\circ$ angegeben. Gegenüber der binären Phase nehmen damit die Gitterkonstanten a und c und der Winkel β ab, b dagegen zu. Die Gitterparameter $a = 15.448(1) \text{ \AA}$, $b = 8.1138(6) \text{ \AA}$, $c = 12.455(1) \text{ \AA}$ und $\beta = 107.663(7)^\circ$, die sich aus der RIETVELD-Verfeinerung des Pulverdiagramms des Kristalls mit einer Zusammensetzung von $\text{Al}_{76.54}\text{Fe}_{21.27}\text{Ni}_{2.19}$ (Qx177) ergeben haben, bestätigen diesen Trend.

Mit den bisherigen Ergebnissen aus Elektronenstrahlmikroanalyse und Strukturanalyse kann der von Palm [4] veröffentlichte isotherme Schnitt des Phasendiagramm von Al-Cr-Fe bezüglich des Verlaufs und der Größe des Existenzgebietes von $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$ modifiziert werden. Das Existenzgebiet der Phase $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$ zerfällt in vier Gebiete strukturell unterschiedlicher Phasen. Die binäre Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$, welche in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ kristallisiert, kann maximal 1 at.% Eisen in der Struktur lösen. Kristalle mit 2 at.% Eisen konnten der orthorhombischen ε -Phase (Raumgruppe $Cmcm$) zugeordnet werden. Kristallographisch handelt es sich bei der Raumgruppe $Cmcm$ um eine maximale Untergruppe der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Nach Wen et al. [10] hängen die Gitterkonstanten der hexagonalen μ - und der orthorhombischen ε -Phase nach folgender Beziehung zusammen:

$$a_\varepsilon = \sqrt{3}a_\mu, \quad b_\varepsilon = a_\mu \quad \text{und} \quad c_\varepsilon = c_\mu/2 \quad (5.5)$$

Kristalle der Phase $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$ mit einem Fe-Gehalt ab 3 at.% kristallisieren in der von Deng et al. [27] publizierten orthorhombisch innenzentrierten Struktur (Raumgruppe: $Immm$). Bei der vierten Phase, die identifiziert werden konnte, handelt es sich um die in der Literatur von Pavlyuchkov et al. [79] als hexagonal beschriebene Phase H- $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$. Der Fe-Gehalt dieser Kristalle ist etwa 7 at.%.

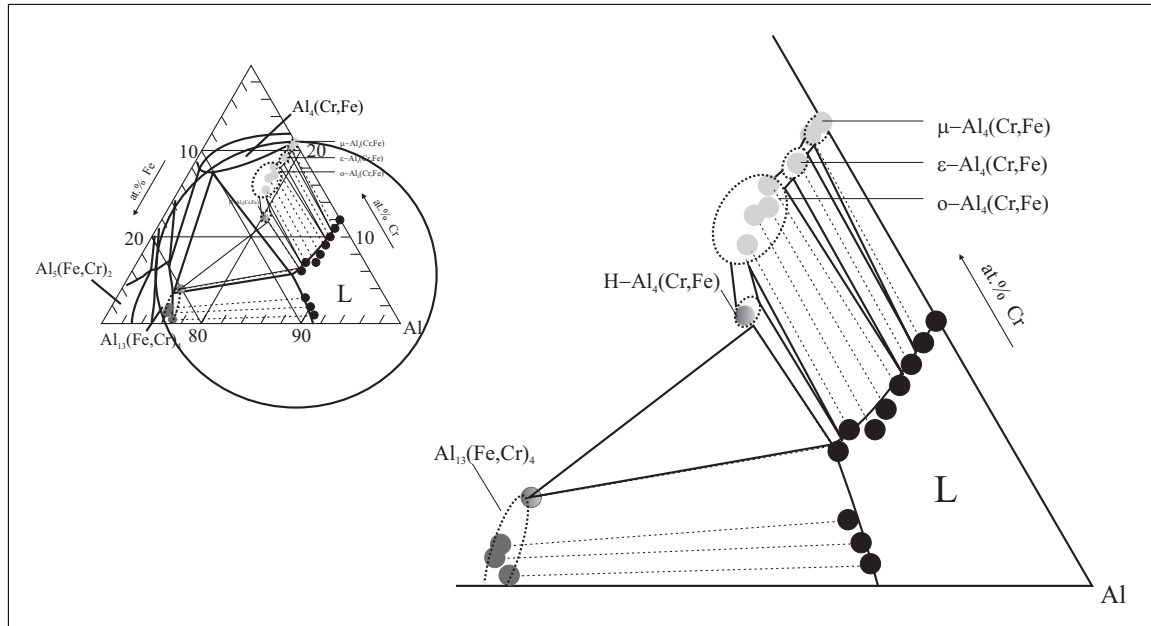


Abb. 5.18: Modifizierter Al-reicher Teil des Phasendiagramms von Al-Cr-Fe mit Zerfall des Existenzgebietes der Phase $Al_4(Cr,Fe)$ in vier Gebiete strukturell unterschiedlicher Phasen.

Die Abbildung 5.18 zeigt den modifizierten Al-reichen Teil des Phasendiagramms Al-Cr-Fe. Die genaue Form und Größe der Phasengebiete ist dabei rein spekulativ, da nur der Al-reiche Rand der jeweiligen Existenzgebiete anhand der gezüchteten Kristalle untersucht werden kann. Dies wird durch Verwendung einer gestrichelten Linie angedeutet. Auch die genauen Bereiche, die die Zwei- und Drei-Phasen-Gebiete einnehmen, sind nicht bekannt. Da aus topologischen Gründen Zwei- und Drei-Phasen-Gebiete auftreten müssen, muss das Phasendiagramm rein qualitativ aussehen wie gezeichnet. In einer gemeinsamen Veröffentlichung [80], die auch den Zerfall des Existenzgebietes von $Al_4(Cr,Fe)$ zeigt, wird die orthorhombisch innenzentrierte Phase $o-Al_4(Cr,Fe)$ als ternäre Erweiterung der binären Phase $\eta-Al_{11}Cr_2$ diskutiert. Darauf wird bei der komplementären Strukturanalyse dieser Phase anhand der Einkristallbeugung mit Röntgenstrahlung und Neutronen näher eingegangen.

5.2 Phasendiagramm Al-Cr-Ni

Die Kristallisationsreihenfolge im System Al-Cr-Ni wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [71] untersucht und die Phasen mittels Elektronenstrahlmikroanalyse und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Dazu wurden ein BRIDGMAN-Experiment durchgeführt und drei Kristalle aus unterschiedlich zusammengesetzten Ausgangsschmelzen nach der CZOCHRALSKI-Methode gezüchtet. Im Nachfolgenden sind Teile dieser Arbeit zusammengefasst und durch eigene Auswertungen ergänzt.

5.2.1 Kristallisationsverlauf

Die Zusammensetzung des BRIDGMAN-Kristalls, der aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{87}\text{Cr}_{10}\text{Ni}_3$ gezüchtet wurde, ändert sich von $\text{Al}_{81.3}\text{Cr}_{16.1}\text{Ni}_{2.6}$ ($\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Ni})$) zu Beginn der Züchtung über $\text{Al}_{85.6}\text{Cr}_{12.7}\text{Ni}_{1.7}$ ($\text{Al}_7(\text{Cr},\text{Ni})$) nach $\text{Al}_{75.1}\text{Cr}_{0.0}\text{Ni}_{24.9}$ (Al_3Ni) kurz vor Erreichen des ternären Eutektikums. Es bildet sich also zunächst $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Ni})$, wodurch sich die Schmelze an Aluminium anreichert und der relative Cr-Gehalt in der Schmelze sinkt, bis ein Dreiphasen-Koexistenzgebiet erreicht ist, in dem $\text{Al}_7(\text{Cr},\text{Ni})$ und Al_3Ni mit der Schmelze im Gleichgewicht stehen. Beim Erreichen des ternären Eutektikums kristallisiert zusätzlich fast reines Aluminium.

5.2.2 Phasenanalyse

Die Zusammensetzung der primär erstarrten Bereiche der drei CZOCHRALSKI-Kristalle wurde mit der Elektronenstrahlmikroanalyse bestimmt. Außerdem wurden Phasenanalysen mit röntgenografischen Methoden durchgeführt. Die Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen und die Kristallzusammensetzungen sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Bei den Kristallen Qx176 und Qx178 wurde die *first-to-freeze*-Zusammensetzung, bei Qx181 die Zusammensetzung im Endbereich des Kristalls bestimmt.

Probenbezeichnung	Zusammensetzung der Ausgangsschmelze [at. %]	Zusammensetzung der Kristalle [at. %]
Qx176	$\text{Al}_{87}\text{Cr}_{10}\text{Ni}_3$	$\text{Al}_{79.2}\text{Cr}_{19.9}\text{Ni}_{0.9}$
Qx178	$\text{Al}_{81.5}\text{Cr}_{13.5}\text{Ni}_5$	$\text{Al}_{76.5}\text{Cr}_{20.1}\text{Ni}_{3.4}$
Qx181	$\text{Al}_{82.5}\text{Cr}_{13.5}\text{Ni}_4$	$\text{Al}_{78.1}\text{Cr}_{19.7}\text{Ni}_{2.2}$

Tab. 5.8: Zusammensetzung der Ausgangsschmelze und der festen Phasen.

Von den drei Kristallen wurden Röntgenpulvermessungen durchgeführt und die Diffraktogramme mit aus der Literatur bekannten Modellen verglichen. Analog zum System Al-Cr-Fe konnte das Pulverdiagramm des Kristalls mit dem geringsten Ni-Gehalt (Qx176) mit dem Strukturmodell der hexagonalen Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$ verfeinert werden. Die Gitterkonstanten, die sich aus der Verfeinerung für $\mu\text{-Al}_4(\text{Cr},\text{Ni})$ ergeben, sind in Tabelle 5.9 den Gitterparametern aus den Verfeinerungen der ternären Erweiterung dieser Phase mit Fe und der binären Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ gegenübergestellt. Die Gitterparameter unterscheiden sich leicht.

Probenbezeichnung	Qx174	Qx161	Qx176
Zusammensetzung	Al _{78.7} Cr _{20.6} Fe _{0.7}	Al _{79.5} Cr _{20.5}	Al _{79.2} Cr _{19.9} Ni _{0.9}
Raumgruppe	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>P6₃/mmc</i>
<i>a</i>	20.1379(4) Å	20.1721(2) Å	20.2044(5) Å
<i>c</i>	24.8292(9) Å	24.8528(4) Å	24.921(1) Å

Tab. 5.9: Vergleich der Gitterparameter der binären Phase μ -Al₄Cr und der ternären Erweiterungen mit Eisen und Nickel.

Das Pulverdiffraktogramm des Kristalls, der mit einer Zusammensetzung von Al_{78.1}Cr_{19.7}Ni_{2.2} in das Existenzgebiet der von Rosell-Laclau et al. [36] als η -Al₁₁Cr₂ bezeichneten Phase fällt, konnte mit dem Modell von binärem ε -Al₄Cr [16] verfeinert werden. Die von Rosell-Laclau et al. [36] angegebenen Strukturparameter (*Cmcm*, $a = 12.4$ Å, $b = 34.6$ Å, $c = 20.0$ Å) entsprechen denen der ε -Phase. Die verfeinerten Gitterparameter sind in Tabelle 5.10 den Gitterkonstanten der binären Phase und der ternären Erweiterung mit Fe gegenübergestellt.

Probenbezeichnung	Qx165	Literatur [16]	Qx181
Zusammensetzung	Al _{78.9} Cr _{19.3} Fe _{1.8}	Al _{79.8} Cr _{20.2}	Al _{78.1} Cr _{19.7} Ni _{2.2}
Raumgruppe	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>
<i>a</i>	12.4984(3) Å	12.521(1) Å	12.4925(5) Å
<i>b</i>	34.7373(9) Å	34.705(2) Å	34.797(1) Å
<i>c</i>	20.2129(5) Å	20.223(1) Å	20.2040(9) Å

Tab. 5.10: Zusammensetzung der Ausgangsschmelze und der damit im Gleichgewicht stehenden festen Phase.

Nach Grushko et al. [17], die eine Probe der Zusammensetzung Al_{76.5}Cr_{21.5}Ni_{2.0} als ε -Phase identifizierten, ist diese Phase nur bis zu einer Temperatur von ca. 900°C stabil, da die ε -Phase in Proben, die bei dieser Temperatur getempert worden waren, nicht mehr auftrat. In dieser Publikation wird davon ausgegangen, dass es sich bei binärem ε -Al₄Cr um eine metastabile Phase handelt, die durch Nickel stabilisiert wird. Dafür spricht, dass diese Phase im BRIDGMAN-Kristall des binären Systems Al-Cr nicht auftrat, wohl aber in den ternären Systemen Al-Cr-Fe und Al-Cr-Ni.

Obwohl die Zusammensetzung des Kristalls mit dem höchsten Ni-Gehalt entsprechend Al_{76.5}Cr_{20.1}Ni_{3.4} nach dem von Grushko et al. [17] veröffentlichten isothermen Schnitt eigentlich in das Existenzgebiet der ζ -Phase (*P6₃/m*, $a = 17.7$ Å und $c = 12.4$ Å) fällt, konnte das Pulverdiagramm dieses Kristalls in der von Deng et al. [39] für einen Kristall der Zusammensetzung Al_{81.3}Cr_{11.8}Ni_{6.9} publizierten Raumgruppe *Immm* (mit $a = 12.505$ Å, $b = 12.619$ Å und $c = 30.660$ Å) verfeinert werden.

Trotz der doch sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen stimmen die Gitterkonstanten gut überein. Zusammenfassend lässt sich die Situation im Phasendiagramm Al-Cr-Ni ähnlich wie im benachbarten System Al-Cr-Fe beschreiben. Die binäre Phase μ -Al₄Cr kann maximal etwa 1 at.% Ni lösen. Bei fast konstantem Al-Gehalt von etwa (77.8 ± 1) at.% konnten Kristalle mit einem Nickelgehalt von 2 at.% der binären ε -Phase zugeordnet wer-

Probenbezeichnung	Literatur [39]	Qx178
Zusammensetzung	$\text{Al}_{81.3}\text{Cr}_{11.8}\text{Ni}_{6.9}$	$\text{Al}_{76.5}\text{Cr}_{20.1}\text{Ni}_{3.4}$
Raumgruppe	<i>Immm</i>	<i>Immm</i>
<i>a</i>	12.505 Å	12.4541(3) Å
<i>b</i>	12.619 Å	12.6045(2) Å
<i>c</i>	30.660 Å	30.6430(5) Å

Tab. 5.11: Zusammensetzung der Ausgangsschmelze und der damit im Gleichgewicht stehenden festen Phase.

den. Der Kristall mit dem höchsten Ni-Gehalt von etwa 3 at.% kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Immm*. Wie genau diese Phase in den von Grushko et al. [17] veröffentlichten isothermen Schnitt der Al-reichen Ecke des Phasendiagramms Al-Cr-Ni passt, muss noch untersucht werden.

5.3 Charakterisierung der nach der CZOCHRALSKI-Methode gezüchteten Kristalle

Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen können die nach der CZOCHRALSKI-Methode gezüchteten Kristalle abhängig von ihrer Zusammensetzung eindeutig verschiedenen Kristallsystemen zugeordnet werden. Damit ist es nun möglich, die an den Kristallen auftretenden Facetten zu indizieren.

Morphologie

Facetten, die zum Teil bereits zu Beginn der Züchtung am Kristall zu beobachten sind, reflektieren die Symmetrie des wachsenden Kristalls und erlauben schon während des Züchtungsprozesses ein Urteil, ob der Kristall einkristallin wächst oder nicht.

Dominantestes Merkmal der hexagonalen Kristalle der binären μ -Phase und der ternären Erweiterungen mit Cr bzw. Ni sind Facetten am Kristallmantel, die eine Streifung des Kristalls zur Folge haben und die hexagonale Symmetrie widerspiegeln. Abbildung 5.19 zeigt drei Kristalle dieser Phase.

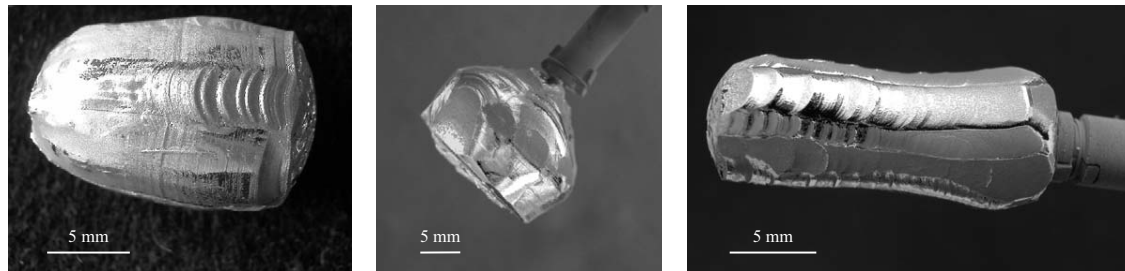


Abb. 5.19: links: $\text{Al}_4(\text{Cr,Ni})$, ternäre Erweiterung der binären Phase mit Nickel (Qx176), Mitte: binärer Al_4Cr Kristall (Qx195), rechts: $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$, ternäre Erweiterung der binären Phase mit Eisen (Qx174).

Die an den Kristallen auftretenden Facetten gehören morphologisch zu den Formen $\{100\}$ und $\{110\}$ und damit zur Zone $[001]$.

In Abbildung 5.20 sind die an dem Kristall der binären Zusammensetzung Al_4Cr auftretenden Facetten entsprechend indiziert.

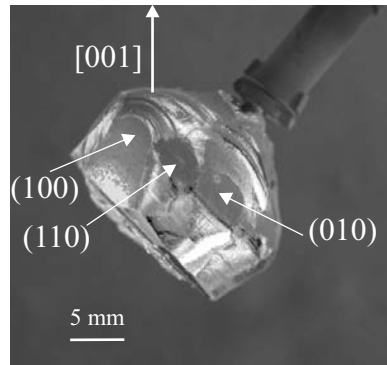


Abb. 5.20: Kristall der binären Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$, gezüchtet aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{88}\text{Cr}_{12}$ (Qx195).

Die Kristalle der ternären Erweiterung der monoklinen Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ zeigten besonders schön ausgebildete Facetten vorwiegend am Ende des Kristalls. Abbildung 5.21 (rechts) zeigt einen Kristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{76.7}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{22.8}$ mit Kennzeichnung der Richtung der monoklinen b -Achse.

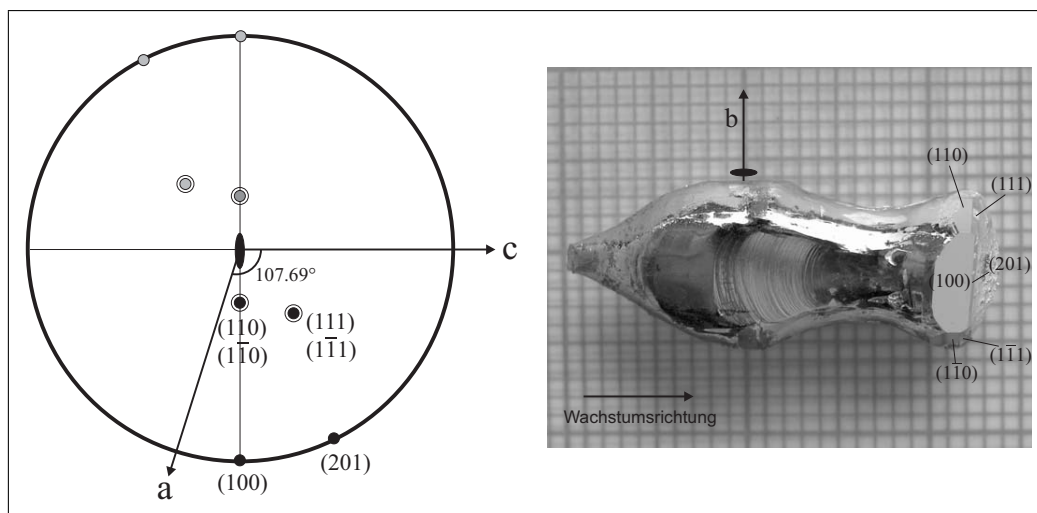


Abb. 5.21: links: Stereogramm der mit dem Reflexionsgoniometer vermessenen Facetten (schwarze Punkte). Die grauen Punkte wurden symmetrisch ergänzt. Die Punktsymmetriegruppe des Kristalls ist $2/m$. rechts: Der Kristall zeigt im Endbereich sehr schön ausgebildete Facetten. Die Indizierungen der Flächen sind angegeben. Die Zusammensetzung des Kristalls ist $\text{Al}_{76.7}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{22.8}$.

In Abbildung 5.21 (links) sind die Projektionen der indizierten, am Kristall auftretenden Flächen (siehe Abb. 5.21 (rechts)) in ein Stereogramm eingezeichnet und entsprechend beschriftet. Dabei kennzeichnen schwarze Punkte gemessene Flächen, die grauen Punkte wurden symmetrisch ergänzt.

Unter der Annahme, dass das Wachstum vorwiegend über eine atomar rauhe Grenzfläche verläuft, deutet diese sehr ausgeprägte Facettierung am Ende des Kristalls an der Zwei-

bzw. Dreiphasengrenze möglicherweise darauf hin, dass bei den niedrigeren Züchtungstemperaturen, die sich im Laufe der Züchtung ergeben, ein Übergang von atomar rauhem zu atomar glattem Wachstum statt findet (folglich Kapitel 3.2 Abschnitt „Kriterien für die atomare Oberflächenrauigkeit“). Um diese Behauptung zu untermauern, müsste ein Züchtungsexperiment durchgeführt werden, dass bei höherer Züchtungstemperatur endet. Treten dann keine Facetten am Kristall auf, findet bei einer bestimmten Züchtungstemperatur tatsächlich ein Übergang zwischen atomar rauhem und glattem Wachstum statt. Der zunehmende Durchmesser am Ende des Kristalls deutet auch darauf hin, dass das Abkühlprogramm und die Wärmeabstrahlung über den Kristall zu einer Verschiebung der Schmelzpunktisotherme auf die Position $h - \Delta h$ (siehe Abb. 4.4 (c)) geführt haben. Möglicherweise wächst der Kristall dadurch am Ende der Züchtung in die Schmelzlösung hinein und kann so ebene Flächen ausbilden.

Allgemein sind Flächen, die morphologisch auftreten, Flächen mit geringen Wachstums- bzw. Verschiebegeschwindigkeiten und in der Regel niedrig indizierte Flächen, die entsprechend dicht-gepackte Ebenen im Kristall widerspiegeln. An den Kristallen der orthorhombischen Phase traten vorwiegend Facetten der Formen $\{010\}$ und $\{001\}$ und Facetten geneigter Flächen der Formen $\{0kl\}$ und $\{hhl\}$ auf. Facetten der Form $\{100\}$ wurden nicht beobachtet. Die Abbildung 5.22 zeigt Beispiele der an Kristallen der orthorhombischen Phase auftretenden Flächen.

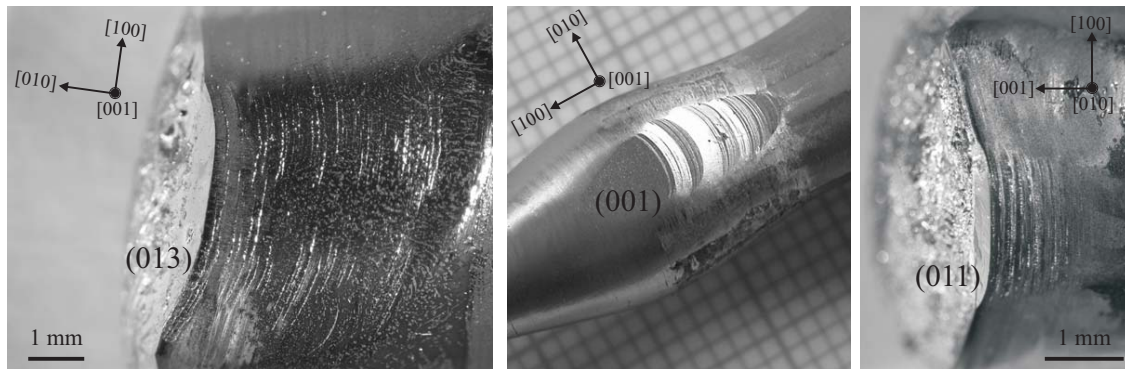


Abb. 5.22: links: (013)-Facette an einem parallel $[010]$ gezüchteten Kristall. Mitte: (001)-Facette an einem in $[100]$ -Richtung gezüchteten Kristall. rechts: (011)-Facette an einem parallel $[001]$ gezüchteten Kristall.

In den zum Teil sehr deutlich ovalen Querschnitten zeigt sich die ausgeprägte Wachstumsanisotropie dieser Kristalle. Abbildung 5.23 zeigt drei Kristalle der orthorhombischen Phase von $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$, die jeweils in drei unterschiedlichen Orientierungen gezüchtet wurden (Abb. 5.23 (links)). Rechts im Bild sind die unterschiedlichen Querschnitte der Kristalle skizziert.

Die Wachstumsgeschwindigkeit in Richtung $[100]$ ist dabei deutlich größer als in den anderen beiden Richtungen $[010]$ und $[001]$. Das ist auch der Grund, warum keine Facetten der Form $\{100\}$ an den gezüchteten Kristallen auftraten. Eine exakte quantitative Messung der Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeiten auf Basis der Ellipsenachsen der Kristallquerschnitte ist nicht möglich, weil keine streng isothermen Züchtungsbedingungen vorausgesetzt werden können.

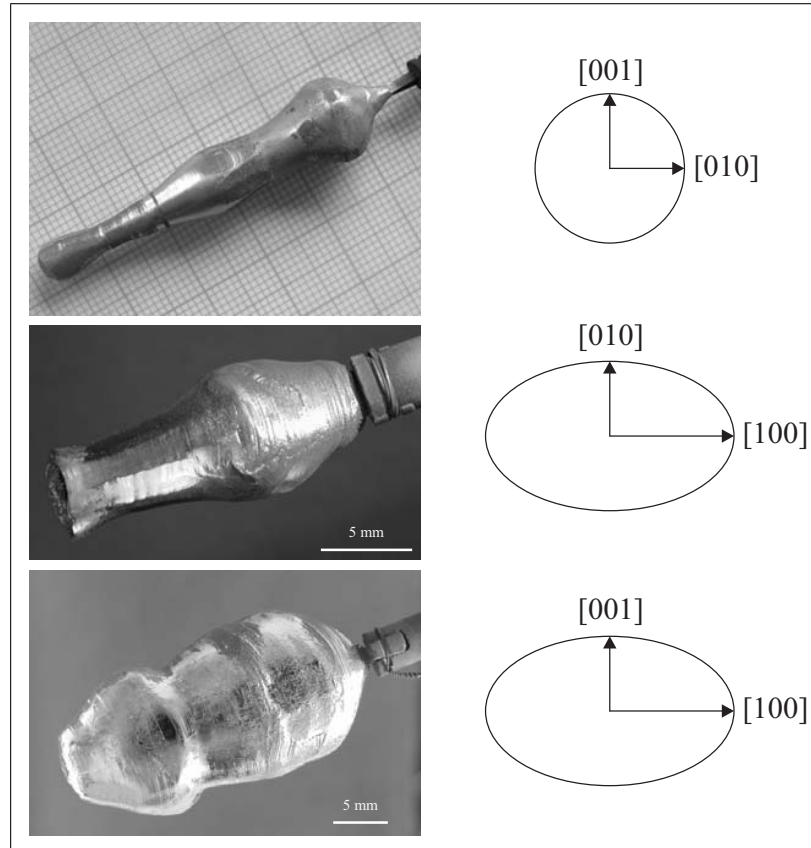


Abb. 5.23: links: In unterschiedliche Richtungen gezüchtete Kristalle im System Al-Cr-Fe. Von oben nach unten: $\parallel [100]$, $\parallel [001]$ und $\parallel [010]$. rechts: Skizzen der jeweils korrespondierenden Querschnitte.

Die extrem geringen Ziehgeschwindigkeiten, die zur Züchtung dieser Kristalle verwendet werden müssen (zwischen $(0.05 - 0.15) \text{ mm/h}$), zeigten sich auch bei den mit diesen Kristallen strukturell eng verwandten dekalagonalen Quasikristallen im System Al-Co-Ni, deren Wachstumskinetik im Rahmen einer Dissertation untersucht wurde [81]. Die dekalagonalen Quasikristalle, deren Struktur aus quasiperiodischen Schichten, die entlang einer 10-zähligen periodischen Richtung gestapelt sind, aufgebaut ist, zeigten parallel dieser Stapelrichtung ($[00001]$ -Richtung) die höchste Wachstumsgeschwindigkeit, während parallel der quasiperiodischen Richtungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ die Wachstumsgeschwindigkeiten wesentlich geringer waren. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit hat das entlang der quasiperiodischen Richtungen stark gehemmte Wachstum kinetische Ursachen, da das Wachstum parallel dieser Orientierungen über eine atomar glatte Grenzfläche erfolgt. Das wesentlich schnellere Wachstum entlang der periodischen Richtung $[00001]$ verläuft dagegen über eine atomar rauhe Grenzfläche [81]. Die Frage, ob das kinetisch gehemmte Wachstum entlang der quasiperiodischen Kristallorientierungen $[10000]$ und $[10\bar{1}00]$ eine direkte Folge der quasiperiodischen Ordnung, d.h. des Fehlens der Translationsperiodizität ist, bleibt offen. Auch die Struktur der Phase $\alpha\text{-Al}_4(\text{Cr,Fe})$, welche als Approximant des dekalagonalen Qua-

sikristalls im gleichen System bezeichnet wird, kann als eine Stapelfolge von Schichten entlang der Richtung [100] beschrieben werden, in welcher sich insgesamt sechs ebene (f)⁴ und gewellte (p)⁵ Schichten in der Abfolge PFP'pfp' abwechseln [27]. Die Gitterkonstante $a \approx 12.5 \text{ \AA}$, die sich in dieser Richtung ergibt, entspricht der Gitterkonstante des korrespondierenden dekalagonalen Quasikristalls in der periodischen Richtung.

Da die Quasikristalle und ihre Approximantenphasen lokal aus den gleichen Strukturmotiven (Clustern) aufgebaut sind, also lokal eine gleiche Atomanordnung aufweisen, wird die Ursache für die extrem geringen Wachstumsgeschwindigkeiten eher im Aufbau dieser Cluster als in der fehlenden Periodizität der Quasikristalle liegen.

In Untersuchungen von der Gruppe um Prof. Dolinšek vom Jožef Stefan Institut der Universität von Ljubljana zeigten sich die anisotropen Eigenschaften dieser Kristalle auch in den elektrischen, magnetischen und thermischen Transporteigenschaften ([82], [83]). Analog den Ergebnissen an dekalagonalen Quasikristallen zeigte der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur entlang \vec{b} und \vec{c} ein nicht-metallisches Verhalten mit einem breiten Maximum, während der elektrische Widerstand parallel der Gitterkonstante a mit steigender Temperatur zunimmt und damit metallischen Charakter aufweist. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ergab entlang der drei Hauptrichtungen paramagnetisches, schwach anisotropes Verhalten ($\chi_c > \chi_b > \chi_a$). Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist die Anisotropie der Transporteigenschaften nur eine Konsequenz der komplexen lokalen Atomanordnung im Bereich direkter nächster Nachbarn und nicht der strukturellen Baueinheiten oder Cluster mit periodischer oder quasiperiodischer Symmetrie. Daraus wird gefolgert, dass der Einfluss der Quasiperiodizität auf die anisotropen Eigenschaften der dekalagonalen Quasikristalle sehr gering bis vernachlässigbar ist.

⁴engl.: *flat*

⁵engl.: *puckered*

Segregation

Die Züchtung in inkongruent schmelzenden Systemen entzieht der ternären Schmelze die Komponenten in unproportionalem Verhältnis. Durch die Änderung der Zusammensetzung der Ausgangsschmelze im Verlauf der Züchtung und der damit verbundenen Änderung der Liquidustemperatur, ändert sich auch die Zusammensetzung der mit der jeweiligen Schmelze im Gleichgewicht stehenden festen Phase. Diese Änderung in der Zusammensetzung lässt Segregationseffekte in axialer Richtung des Kristalls erwarten, wobei die radiale Zusammensetzung homogen sein sollte (siehe Kapitel 3.4 Abschnitt „Segregation“). Die radiale und axiale Elementverteilung wurde an einem Kristall, der aus einer Schmelze mit der Zusammensetzung $\text{Al}_{88}\text{Cr}_8\text{Fe}_4$ gezüchtet wurde, mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse gemessen. In Abbildung 5.24 sind die Messungen in axialer (links) und radialer (rechts) Richtung des Kristalls zusammengestellt. Die gestrichelte Linie in den Kristallskizzen markiert die Lage der Messpunkte.

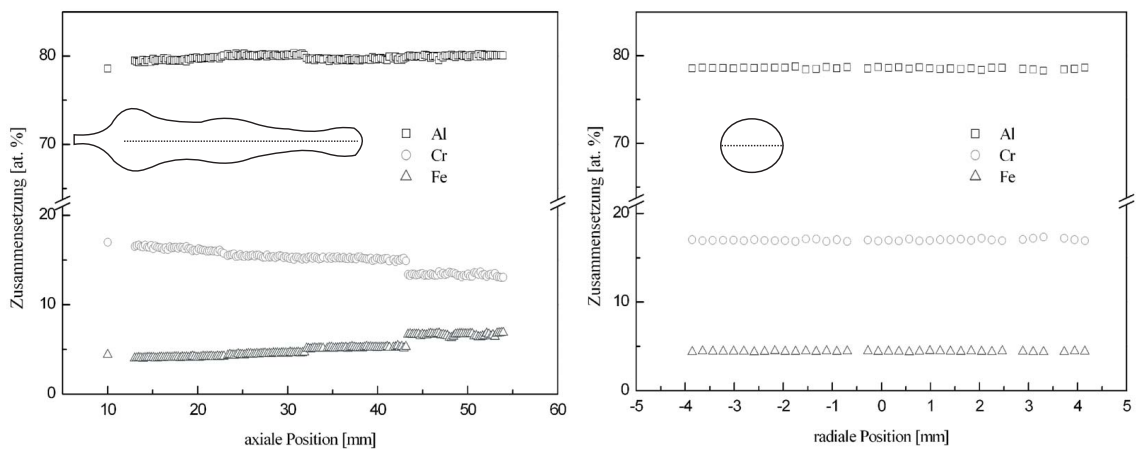


Abb. 5.24: Axiale (links) und radiale Elementverteilung (rechts) eines in [100]-Richtung gezüchteten Kristalls der Phase $\alpha\text{-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ (Qx193). Der Pfeil markiert den Phasenübergang zwischen $\alpha\text{-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ und $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$.

Der Al-Gehalt des Kristalls bleibt in axialer Richtung im Rahmen des Messfehlers konstant. Gleichzeitig nimmt der Cr-Gehalt ab und der Fe-Gehalt entsprechend zu. Die Zusammensetzung des Kristalls ändert sich von $\text{Al}_{78.8}\text{Cr}_{17.2}\text{Fe}_{4.0}$ zu Beginn der Züchtung nach $\text{Al}_{79.6}\text{Cr}_{15.2}\text{Fe}_{5.2}$ vor Erreichen der nächsten Phase. Das Auftreten dieser Phase macht sich in der Messkurve durch einen Sprung im Verlauf des Cr- und Fe-Gehalts bemerkbar und ist am Kristall durch eine Zunahme des Kristalldurchmessers erkennbar. Der Übergang ist in der Kristallskizze (siehe Abb. 5.24) und in Abbildung 5.25 durch einen Pfeil markiert. In der Regel wurde die Züchtung beendet, nachdem etwa ein Drittel der Ausgangsschmelze kristallisiert und bevor das Existenzgebiet der im Phasendiagramm folgenden Phase erreicht war. Dieser Kristall wurde bewusst erst nach Überschreitung dieser Grenze von der Schmelze getrennt. Bei der Züchtung des hier gezeigten Kristalls wurde das Primärerstarrungsgebiet der orthorhombischen Phase $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ verlassen und das Gebiet der im Phasendiagramm folgenden Phase, $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$, erreicht. Die durchschnittliche Zusammensetzung dieser zuletzt kristallisierten Phase ist $\text{Al}_{80.0}\text{Cr}_{13.3}\text{Fe}_{6.6}$.

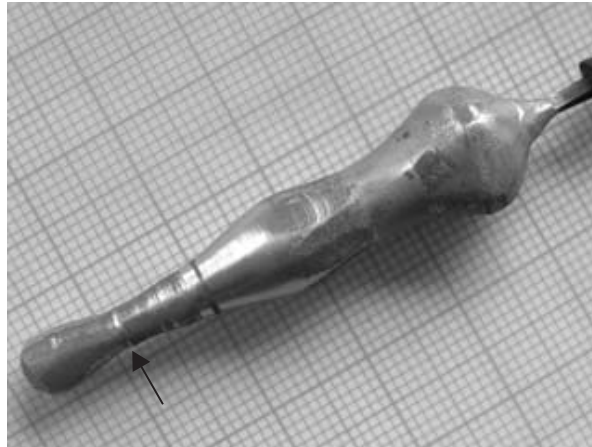


Abb. 5.25: Kristall gezüchtet aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{88}\text{Cr}_8\text{Fe}_4$. Der Pfeil markiert den Übergang zur im Phasendiagramm folgenden Phase.

Die Durchmesserzunahme kann auf die unterschiedlichen Steigungen der Liquidusflächen für diese beiden Phasen zurückgeführt werden. Abb. 5.26 zeigt nur das Endstück des Kristalls. Der Übergang zwischen den beiden Phasen ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

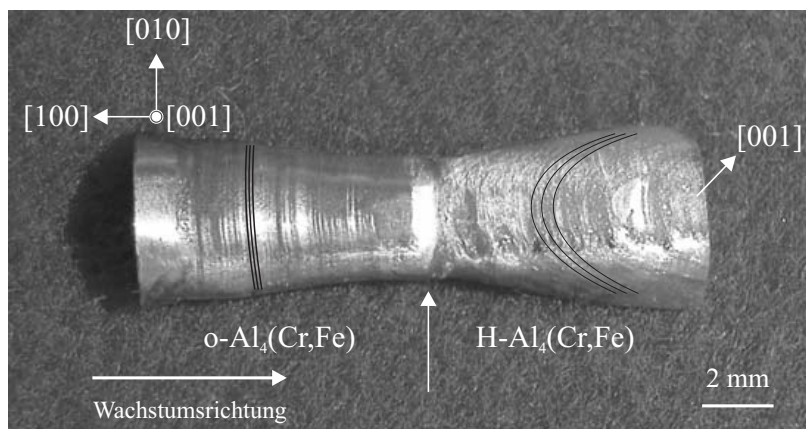


Abb. 5.26: Zuletzt kristallisierter Teil des Kristalls Qx193 mit Wachstumsrichtung von links nach rechts. Der Übergang zwischen $\text{o-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ und $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ ist bei unverändertem $T(t)$ -Programm mit einer Zunahme des Kristalldurchmessers verbunden.

Auch die auffällige Streifung des Kristalls, die in Abbildung 5.26 in beiden Teilen durch schwarze Striche angedeutet ist, ändert beim Übergang in die nächste Phase ihre Orientierung. Der Winkel zwischen den $[001]$ -Richtungen der Phasen $\text{o-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ und $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ beträgt 15° . Die genauen Orientierungsbeziehungen beider Phasen zueinander wurden jedoch in dieser Arbeit nicht untersucht.

In der Regel wächst die nächste Phase nicht ein- sondern polykristallin an. Wegen unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten der Phasen kann dies beim Abkühlen zu Rissbildung

führen.

Abbildung 5.27 zeigt den Endbereich eines Kristalls der orthorhombischen Phase $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$. Die Züchtung wurde unterhalb der peritektischen Temperatur von 974°C fortgeführt und die im Phasendiagramm folgende Phase, $\text{m-Al}_9\text{Co}_2$, wuchs polykristallin an den bereits gewachsenen Teil an, was beim Abkühlen zu thermomechanischen Spannungen und Rissen im Kristall führte [84].



Abb. 5.27: Längsschnitt durch den letzten Teil eines Kristalls der Phase $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, gezüchtet aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{86.5}\text{Co}_{13.5}$ in Richtung [001]. Der Übergang zwischen der orthorhombischen Phase $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ und der monoklinen Phase Al_9Co_2 ist markiert. Bei den hellen Bereichen am Ende des Kristalls handelt es sich um Lösungsmiteinschlüsse aus fast reinem Aluminium.

Auch bei diesem Kristall ist das Anwachsen der im Phasendiagramm folgenden Phase mit einer Zunahme des Kristalldurchmessers verbunden.

Lösungsmiteileinschlüsse

Die Kristalle der Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ und ihre jeweiligen ternären Erweiterungen mit Nickel bzw. Chrom zeigen im letzten Drittel Einschlüsse von Al-reicher Lösung. Abbildung 5.28 zeigt eine polierte Probe aus einem Kristall der Phase $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Cr})_4$, der aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{89}\text{Cr}_3\text{Fe}_8$ gezüchtet wurde. Es sind sowohl Einschlüsse Al-reicher Lösung, die durch Pfeile markiert sind, als auch der Übergang zur Phase $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$ zu sehen.

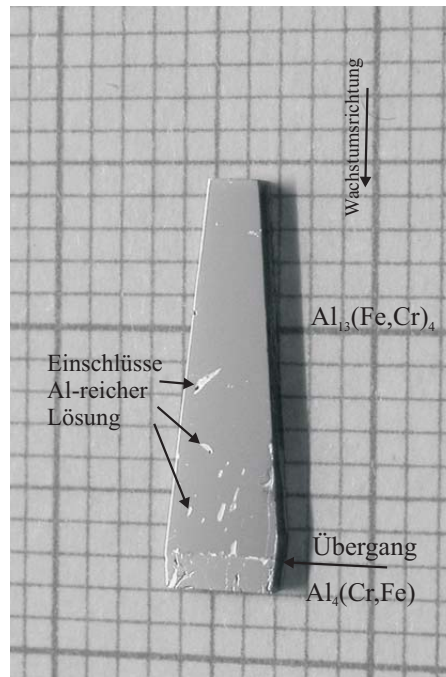


Abb. 5.28: Lösungsmiteileinschlüsse im letzten Teil eines Kristalls der Phase $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Cr})_4$ mit einer Zusammensetzung von $\text{Al}_{75.6}\text{Cr}_{1.7}\text{Fe}_{22.7}$ (Qx180), der aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{Al}_{89}\text{Cr}_3\text{Fe}_8$ gezüchtet wurde. Die Wachstumsrichtung ist angegeben.

Da der Materialtransport nahe der Phasengrenze nur durch Diffusion erfolgt (siehe Gl. 3.23), ist der Abtransport der Überschusskomponente vor der Phasengrenze der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Ist die Ziehgeschwindigkeit zu hoch bzw. der Materialtransport vor der Phasengrenze nicht ausreichend, kann es zu Lösungsmiteileinschlüssen kommen (siehe Kapitel 3.4 Abschnitt „konstitutionelle Unterkühlung“). Durch die sehr geringe Löslichkeit von $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ in der Al-reichen Lösung (siehe Phasendiagramm Al-Fe in Abb. 2.3) konnten die Kristalle der Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ und ihre ternären Erweiterungen mit Chrom und Nickel trotz der bereits sehr geringen Ziehgeschwindigkeit von 0.1 mm/h und einer weiteren Reduzierung auf 0.05 mm/h nicht einschlussfrei gezüchtet werden. Mit fortschreitender Kristallisation nimmt der relative Al-Gehalt der Al-reichen Lösung zu und damit die Liquidustemperatur ab. Dadurch verschlechtern sich die Transportbedingungen in der Lösung zusätzlich. Zur Vermeidung dieser Einschlüsse muss bei höheren Temperaturen mit der Züchtung begonnen werden, da die Löslichkeit von $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ in der Al-reichen Lösung

5 Ergebnisse und Diskussion

bei höheren Temperaturen größer ist und die Transportbedingungen in der Lösung in diesem Temperaturbereich deutlich besser sind. Erste positive Ergebnisse wurden mit diesem Ansatz bei der Züchtung der binären Phase bereits erreicht [85].

5.4 Strukturelle Perfektion der gezüchteten Einkristalle

Röntgentopographie

Die Röntgentopographie ist eine zerstörungsfreie, nicht-vergrößernde Methode zur Abbildung von Defekten in einem Kristall bzw. der Gitterdeformationen ($\Delta d/d$) und Fehlorientierungen, die durch Defekte verursacht werden. Überschreitet die Defektdichte (z.B. von Versetzungen) einen Wert von etwa 10^4 cm^{-2} können einzelne Defekte nicht mehr abgebildet werden [86].

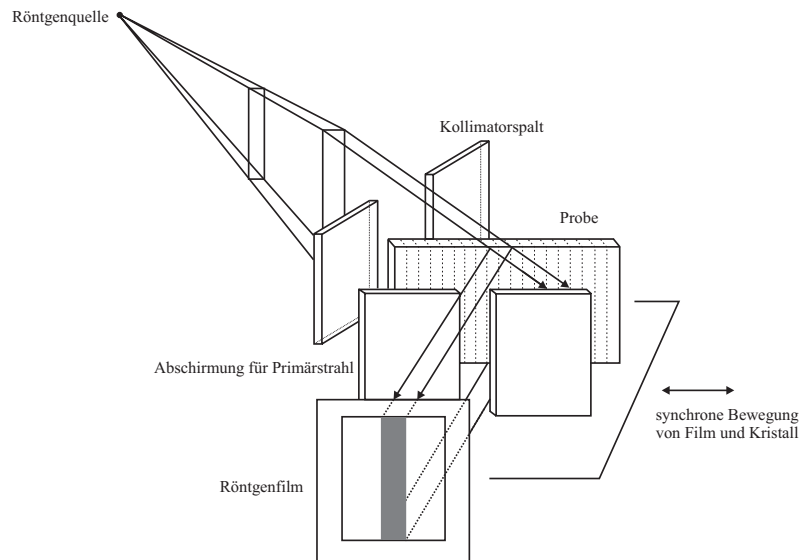


Abb. 5.29: Skizze der wesentlichen Bestandteile der LANG-Technik (nach [87]).

Die Abbildung 5.29 veranschaulicht das Prinzip der in dieser Arbeit verwendeten Transmissionsmethode nach LANG [88]. Dabei trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl einer als punktförmig angenommenen Strahlungsquelle auf eine Kristallscheibe, die so orientiert ist, dass möglichst senkrecht zur Oberfläche stehende Netzebenen die BRAGG-Bedingung erfüllen und den Röntgenstrahl beugen. Gitterverzerrungen im Kristall, hervorgerufen durch Defekte, führen zu Intensitätsveränderungen der gebeugten Röntgenstrahlung, welche auf einem Film, der sich hinter dem Kristall befindet, aufgenommen werden. Eine Abschirmung zwischen Film und Kristall sorgt dafür, dass nur der gebeugte Strahl auf den Film trifft. Da Kristall und Film gegenüber dem restlichen Aufbau synchron bewegt werden, ist es möglich, ein Topogramm der gesamten Kristallscheibe aufzunehmen. Das so erzeugte Bild beinhaltet Informationen über die im Volumen des Kristalls vorhandenen Defekte. Zur Kontrastentstehung auf dem Topogramm unterscheidet man im wesentlichen zwei Arten: den sogenannten Orientierungskontrast und den Extinktionskontrast. Extinktionskontrast entsteht durch unterschiedliche Beugungsbedingungen, die durch eine Verzerrung des Gitters um einen Defekt herum hervorgerufen werden. Für die Interpretation eines solchen Topogramms muss die dynamische Beugungstheorie verwendet werden. Da man in Metalkristallen Versetzungsdichten zwischen 10^6 cm^{-2} und 10^8 cm^{-2} erwarten kann,

was zu einem Versetzungsnetzwerk führt [62], können in den Topogrammen dieser Kristalle einzelne Defekte nicht mehr aufgelöst werden. Die Kontrastentstehung kann anhand des bereits erwähnten Orientierungskontrastes mit Hilfe der geometrischen Beugungstheorie erklärt werden. Enthält der Kristall Bereiche, die gegeneinander um einen Betrag verkippt sind, der die Divergenz der Strahlung übersteigt, kommt nur ein Teil der untersuchten Probe zur Abbildung. Ist die Verkipfung dagegen kleiner, ist auch für den fehlorientierten Bereich die BRAGG-Bedingung noch erfüllt und es kommt auf dem Film zu Bereichen erhöhter und verringerter Intensität.

Als Strahlungsquelle wurde eine 12 kW-Drehanode mit einer maximal nutzbaren Leistung von 5 kW und Molybdän als Anodenmaterial verwendet. Durch Kollimation wurde die Divergenz der Strahlung in der Beugungsebene auf 0.02° begrenzt. Die Strahlungsdivergenz in vertikaler Richtung betrug etwa 1° .

Der Kollimatorsplatt, der sich unmittelbar vor der Probe befindet (siehe Abb. 5.29) soll verhindern, dass für die beiden in der Strahlung enthaltenen Wellenlängen $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ gleichzeitig die Beugungsbedingung erfüllt ist. Die maximale Öffnung der Blende kann nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$s_{\max} = l \cdot \tan(\theta_2 - \theta_1) \quad (5.6)$$

mit l als Abstand zwischen Quelle und Spalt und den Winkeln θ_1 und θ_2 für $\lambda_{K_{\alpha 1}}$ und $\lambda_{K_{\alpha 2}}$ abhängig von der für die Beugung benutzten Netzebene [89]. So kann sicher gestellt werden, dass nur $K_{\alpha 1}$ -Strahlung zur Beugung kommt und keine Doppelbilder auf dem Film entstehen.

Die untersuchten Kristallscheiben wurden in der gewünschten Orientierung mittels einer Fadensäge aus dem Kristall geschnitten, die Scheiben zunächst planparallel geschliffen und anschließend beidseitig poliert (mit Diamantpaste bis zu einer Körnung von $1/4 \mu\text{m}$ und abschließender Behandlung mit Syton).

Durch die für die Messung verwendete Probenbefestigung dürfen in den Proben keine zusätzlichen Spannungen induziert werden, da sich diese im Topogramm den durch die Defekte verursachten Kontrasten überlagern würden. Deswegen wurde ein im Rahmen einer Diplomarbeit [90] entwickelter Probenhalter benutzt, bei dem die Probe zwischen zwei in einem Ring gespannten Folien gehalten wird (siehe Abb. 5.30), wodurch eine spannungsfreie Probenmontage gewährleistet ist.

Da der innere Ring drehbar ist, kann jede zur Aufnahme des Topogramms geeignete Netzebene einer Zone zur Beugung verwendet werden, ohne die Probe neu justieren zu müssen.

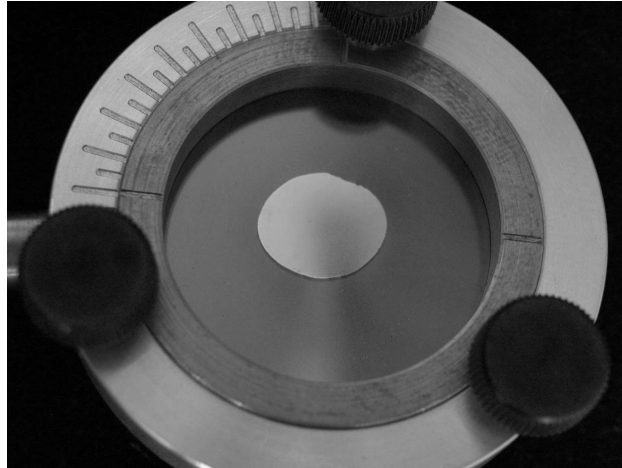


Abb. 5.30: Probenhalter, in welchem die Probe zwischen zwei in einem drehbaren Ring gespannten Folien gehalten wird. Bei der Probe handelt es sich um die (100)-orientierte Scheibe des Kristalls Qx193.

Untersucht wurden (100)-, (010)- und (001)-Schnitte der orthorhombischen Phase $\text{o-Al}_4(\text{Cr}, \text{Fe})$ und die Topogramme unter Verwendung der Reflexe 060 ($2\theta = 19.42^\circ$), 600 ($2\theta = 19.60^\circ$) und 0014 ($2\theta = 18.64^\circ$) aufgenommen. Von der ternären Erweiterung der binären Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ wurde ein (001)-Schnitt unter Verwendung des Reflexes 800 ($2\theta = 18.67^\circ$) untersucht. Es wurde jeweils im Maximum der Reflexionskurve gemessen. Die Dicke der Proben wurde mit Hilfe eines Tastmikrometers bestimmt und ist in Tabelle 5.12 zusammengestellt. Der Fehler ist mit $\pm 5 \mu\text{m}$ anzunehmen.

Probenbezeichnung	Orientierung	Dicke [μm]
Qx164	(001)	340
Qx169	(010)	329
Qx193	(100)	348
Qx193	(001)	307
Qx174	(001)	311

Tab. 5.12: Dicke der untersuchten Kristallscheiben.

Für die Messungen wurde die Drehanode mit einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 60 mA (Qx164 (001), Qx169 (010) und Qx193 (100)) bzw. 70 mA (Qx193 (001) und Qx174 (001)) betrieben. Für die Exposition (reziproke Scangeschwindigkeit) wurden 1 h/mm bis 2 h/mm gewählt.

Aufgrund der unterschiedlichen Divergenzen des Röntgenstrahls in horizontaler und vertikaler Richtung wurden die Proben zur vollständigen Charakterisierung in zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen gemessen. Für die (001)-orientierte Probe des Kristalls Qx164 wurden Messungen unter Verwendung der Reflexe 600 (siehe Abbildung 5.31 (links)) und 060 (siehe Abbildung 5.31 (rechts)) durchgeführt. Die kristallographische Orientierung der Probe und der Beugungsvektor sind angegeben.

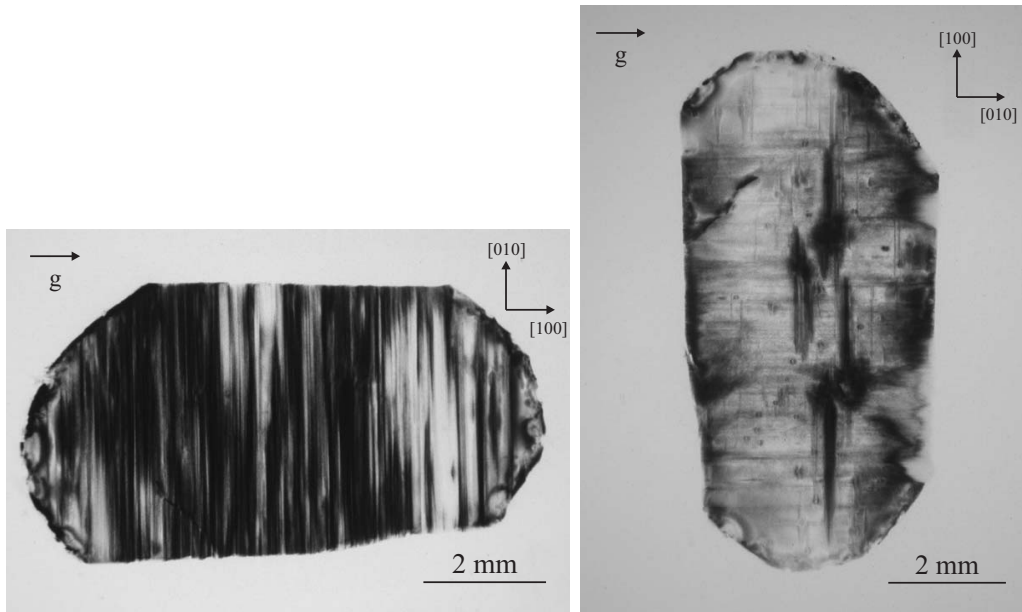


Abb. 5.31: (001)-orientierte Scheibe der Probe Qx164. links: Topogramm aufgenommen unter Verwendung des Reflexes 600. rechts: Probe um 90° gedreht. Messung mit Reflex 060.

Das auffälligste Merkmal des Topogramms in Abbildung 5.31 (links) ist der Wechsel heller und dunkler Streifen mit einer Ausrichtung parallel der Richtung [010] bzw. senkrecht [100]. Diese lassen sich als Bereiche erhöhter Defektdichte interpretieren. Da die Zusammensetzung des Kristalls nach den Ergebnissen der Elektronenstrahlmikroanalyse innerhalb der Kristallscheibe homogen ist, können diese Streifen unterschiedlicher Intensität nicht auf sog. Wachstumsstreifen zurückgeführt werden, die entstehen, wenn bei einer Züchtung durch schwankende Züchtungsbedingungen Elemente in unterschiedlicher Konzentration in den Kristall eingebaut werden. Damit muss es sich um einen Orientierungskontrast handeln, der in [100]-Richtung aufgrund der hohen Auflösung nachweisbar ist. Dem Einzelbild kann nicht sicher entnommen werden, dass die Orientierungsschwankungen nicht auch die [010]-Richtung betreffen. Die geringe Auflösung senkrecht zur Beugungsebene erlaubt darüber keine Aussagen. Das um 90° gedrehte Bild (siehe Abb. 5.31 (rechts)) zeigt, neben Kontrasten, die durch die Streifung überlagert waren, i.W. homogene Kontraste in [010]-Richtung. Eine leichte Streifung parallel dieser Richtung ist erkennbar. Damit kann als gesichert gelten, dass die Streifung durch geringfügig gegeneinander verkippte Schichten zustande kommt.

Für die Topogramme der (010)-orientierten Probe des Kristalls Qx169 in Abbildung 5.32 wurde der Reflex 600 zur Messung benutzt. Es kommen immer nur einzelne Bereiche des

Kristalls zur Abbildung. Definiert man das mittlere Topogramm als Position 0° , so wurde der Kristall um -0.2° gedreht, um das linke Topogramm zu erhalten und $+0.06^\circ$ für das Topogramm rechts in der Abbildung.

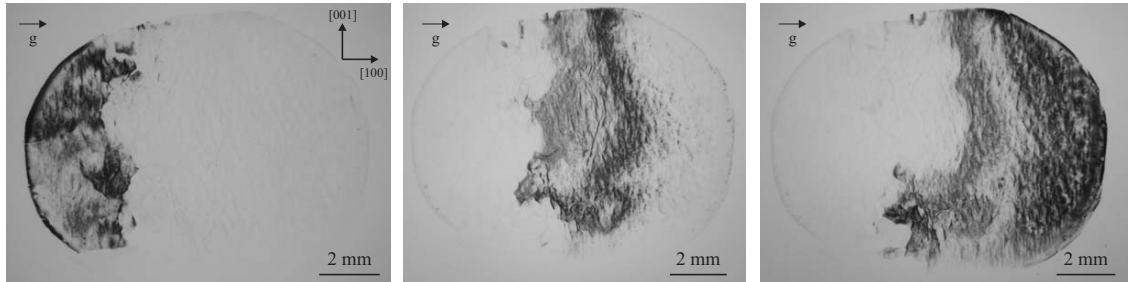


Abb. 5.32: (010)-orientierte Scheibe der Probe Qx169. Topogramme aufgenommen unter Verwendung des Reflexes 600.

Die (010)-orientierte Probe des Kristalls Qx169 entspricht nicht exakt einer Scheibe senkrecht zur Wachstumsrichtung, da bei der Züchtung dieses Kristalls der Keim im Keimhalter verrutschte, so dass die Züchtungsrichtung zur Richtung [010] um einen geringen Winkel geneigt war. Die Skizze des wachsenden Kristalls links unten in Abb. 5.33 soll dies veranschaulichen. Das erklärt auch den unsymmetrischen Habitus des Kristalls (siehe Abbildung 5.33). Die Scheibe enthält so Bereiche, die nacheinander, d.h. bei unterschiedlichen Bedingungen gewachsen sind.

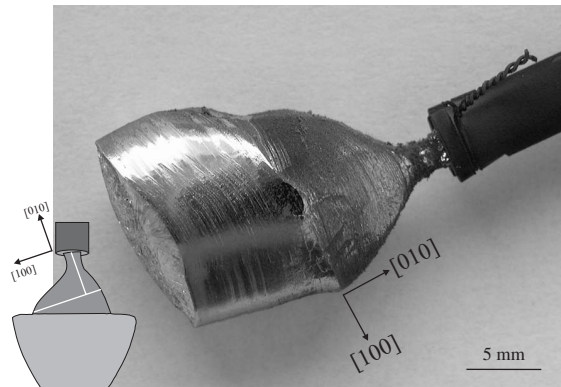


Abb. 5.33: Bild des Kristalls Qx169. Die Skizze links unten im Bild soll die Situation beim Wachstum veranschaulichen.

Bei der um 90° gedrehten Aufnahme mit dem Reflex 0014 (Abb. 5.34) konnte zwar der gesamte Kristall abgebildet werden, es zeigen sich aber auch deutlich Bereiche, welche die BRAGG-Bedingung nicht erfüllen, da ihre Verkipfung gegeneinander größer ist, als die Divergenz der Strahlung in der Beugungsebene. Dennoch kann die untersuchte Scheibe als einkristallin bezeichnet werden, da es sich bei den verkippten Bereichen innerhalb der Probe um sogenannte Kleinwinkelkorngrenzen handelt, die durch flächenhafte Versetzungsanordnungen gebildet werden.

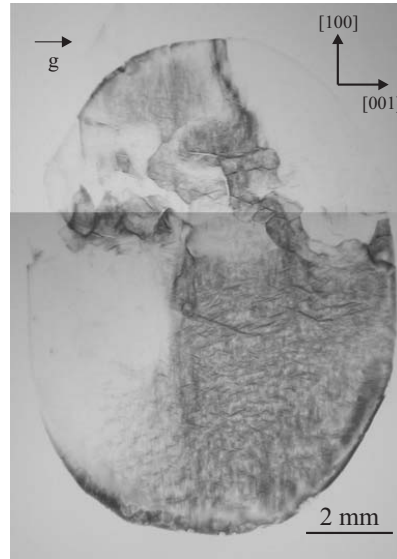


Abb. 5.34: (010)-orientierte Scheibe der Probe Qx169. Messung mit Reflex 0014.

Bei dem horizontalen Strich im oberen Drittel des Bildes handelt es sich um ein Artefakt, das bei der Montage des Topogramms aus zwei einzelnen Aufnahmen entstanden ist. Das Topogramm der Probe Qx193, das in Abbildung 5.35 (links) zu sehen ist, wurde ebenfalls aus zwei Bildern zusammengesetzt (die horizontale Linie im oberen Teil des Bildes markiert den Übergang). Unter Verwendung des Reflexes 0014 konnte die gesamte Probe abgebildet werden.

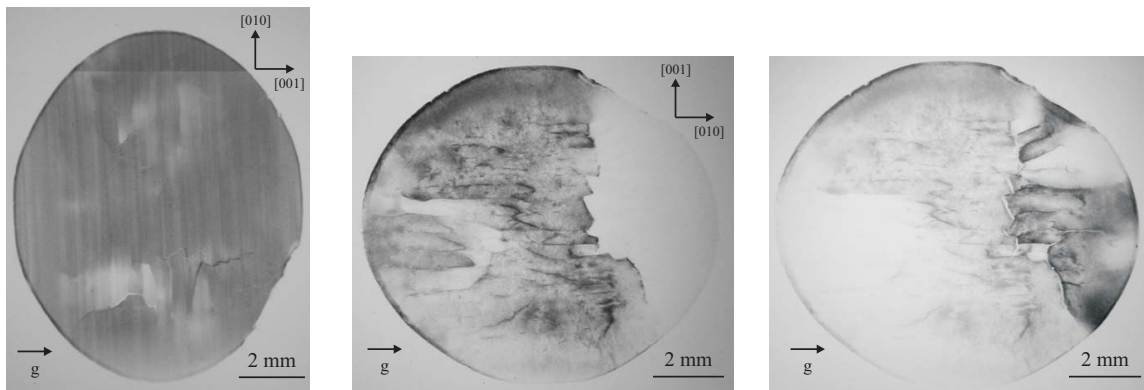


Abb. 5.35: (100)-orientierte Scheibe der Probe Qx193. links: Topogramm aufgenommen unter Verwendung des Reflexes 0014. Mitte: Messung mit Reflex 060. rechts: Probe um 0.06° gedreht.

Zur Messung der um 90° gedrehten Probe wurde der Reflex 060 verwendet. Das mittlere Topogramm in Abbildung 5.35 zeigt, dass im Kristall Verkippungen vorhanden sind, die zum Teil größer sind, als die Divergenz der Strahlung. Der gesamte rechte Teil des Kristalls kommt nicht zur Abbildung. Nach einer Drehung des Kristalls um 0.06° erfüllt auch dieser Bereich die BRAGG-Bedingung und kommt zur Abbildung. Damit ist die ungefähre Größe

der Verkipfung charakterisiert.

Von diesem Kristall wurde auch eine Probe, die parallel zur Wachstumsrichtung und senkrecht zur Richtung $[001]$ orientiert war, mit Hilfe der Röntgentopographie untersucht. In Abbildung 5.36 sind die Probe und das Topogramm einander gegenüber gestellt. Da der Film nicht parallel zur Probe sondern senkrecht zur einfallenden Röntgenstrahlung orientiert ist, ergibt sich für das Topogramm in der Beugungsebene eine gewisse Stauchung, die hier etwa 1.5 % der Länge der Kristallscheibe entspricht.

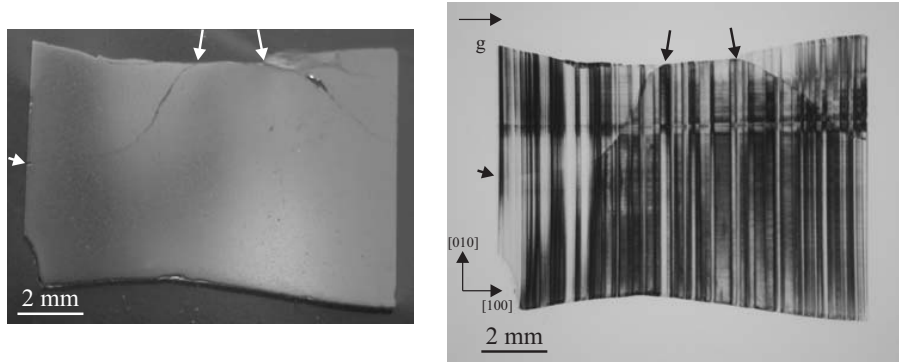


Abb. 5.36: (001)-orientierte Scheibe der Probe Qx193. links: Foto der untersuchten Probe. rechts: Topogramm aufgenommen unter Verwendung des Reflexes 600.

Risse, die bereits an der Kristallscheibe zu sehen sind (weiße Pfeile), findet man entsprechend auch im Topogramm (schwarze Pfeile). Wie bereits im Topogramm der nach (001) orientierten Scheibe des Kristalls Qx164 (siehe Abbildung 5.31) zu sehen war, tritt auch im Topogramm in Abb. 5.36 eine auffällige Streifung parallel $[010]$ und senkrecht $[100]$ auf. Die Orientierung der beiden Proben ist die gleiche. Im oberen Teil des Bildes ist deutlich ein horizontal verlaufender Versatz im Topogramm zu sehen, entsprechend dem fehlorientierten Bereich, der im Topogramm der Probe Qx193 (100) zu sehen war (siehe Abbildung 5.35 (Mitte)). Im Röntgentopogramm der um 90° gedrehten Probe (siehe Abbildung 5.37) kommt dieser Bereich dann nicht mehr zur Abbildung.

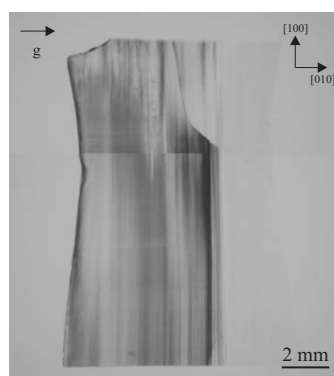


Abb. 5.37: (001)-orientierte Scheibe der Probe Qx193. Messung mit Reflex 060.

Die Verkipfung ist offensichtlich kleiner als die vertikale Divergenz der Strahlung (1°) aber größer als die horizontale Divergenz (0.02°). Der horizontale Streifen im oberen Drittel des Bildes kommt wieder durch das Zusammensetzen zweier Teilbilder zustande.

Von der ternären Erweiterung der binären μ -Phase wurde eine Probe senkrecht zur Richtung $[001]$ mit der Röntgentopographie untersucht. Zur Messung wurde der Reflex 800 verwendet und zwei zueinander um 60° gedrehte Topogramme aufgenommen. Die Topogramme in Abbildung 5.38 unterscheiden sich nur in der Orientierung der auf dem Film aufgenommenen Kontraste.

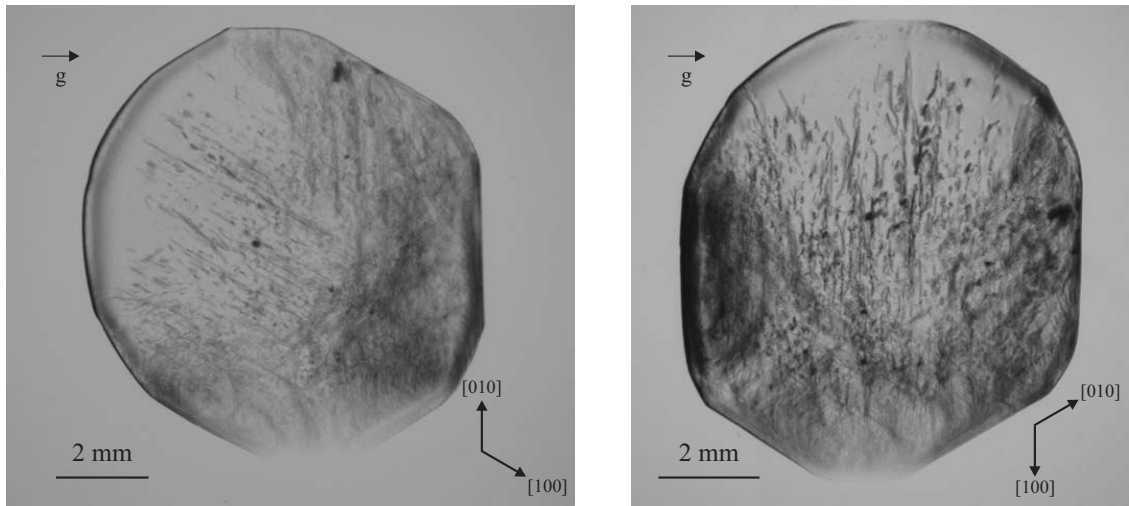


Abb. 5.38: (001)-orientierte Scheibe der Probe Qx174. links: Topogramm aufgenommen unter Verwendung des Reflexes 800, rechts: Probe 60° gedreht, gleicher Reflex.

Eine Zwillingsbildung, welche die Morphologie des Kristalls (siehe Abb. 5.19 (rechts)) vermuten lassen könnte, kann aus diesen beiden Messungen nicht gefolgert werden. Sind die beiden Zwillingsindividuen allerdings genau um 60° gegeneinander gedreht parallel $[001]$ verwachsen, müsste zusätzlich noch eine Scheibe, die parallel zur Wachstumsrichtung orientiert ist, untersucht werden. Dies war aus technischen Gründen nicht mehr möglich.

5.5 Strukturanalyse mittels Einkristalldiffraktion

Im Gegensatz zur Pulverdiffraktion, in welcher der dreidimensionale reziproke Raum auf die eindimensionale 2θ -Achse des Pulverdiffraktogramms projiziert wird, was zu Reflexüberlagerungen führt, können in einem Einkristallbeugungsexperiment der gesamte dreidimensionale reziproke Raum erfasst und die Intensitäten der einzelnen Reflexe gemessen werden. Die gemessene Intensität I_{hkl} eines Beugungsreflexes ist proportional dem Betragsquadrat des Strukturfaktors F_{hkl}

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2. \quad (5.7)$$

Der Strukturfaktor kann als Fouriersumme der Atomformfaktoren f_j über alle N Atome j mit den Koordinaten (x_j, y_j, z_j) in der Elementarzelle ausgedrückt werden

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (5.8)$$

mit Verwendung des Debye-Waller-Faktors ($e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$), der die mittleren Auslenkungen der Atome um ihren Schwerpunkt berücksichtigt. Existiert bereits ein Strukturmodell, können für alle Reflexe Strukturfaktoren F_c berechnet werden. Die Verfeinerung erfolgt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei

$$\sum_{hkl} w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 \rightarrow \min \quad (5.9)$$

bei einer Verfeinerung gegen $|F_o|^2$ -Daten (Intensitäten) die zu minimierende Größe ist. w ist ein Wichtungsfaktor. Zuverlässigkeitsfaktoren für die Güte der Verfeinerung sind der gewichtete R-Faktor wR_2 , der folgendermaßen definiert ist,

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum_{hkl} w(|F_o|^2)^2}} \quad (5.10)$$

und der Gütefaktor Gof

$$Gof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{m - p}} \quad (5.11)$$

mit m als Anzahl der gemessenen Reflexe und p als Anzahl der Parameter. Wird gegen $|F_o|$ -Daten (Amplituden) verfeinert, so geht die Summe

$$\sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2 \rightarrow \min \quad (5.12)$$

gegen ein Minimum und der gewichtete R-Faktor wR_1 ist folgendermaßen definiert

$$wR_1 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum_{hkl} w|F_o|^2}} \quad (5.13)$$

Zusätzlich wird meist noch ein konventioneller R-Wert berechnet, der die Übereinstimmung zwischen den berechneten $|F_c|$ - und beobachteten $|F_o|$ -Werten der Strukturamplitudenbeiträge angibt:

$$R_1 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} (||F_o| - |F_c||)}{\sum_{hkl} |F_o|}} \quad (5.14)$$

Werden im Beugungsexperiment anstelle von Röntgenstrahlen Neutronen verwendet, bleibt die Beugungsgeometrie identisch, aber es ergeben sich einige physikalische Unterschiede. Im Vergleich zur Röntgenbeugung, bei welcher die Streuung der Röntgenstrahlen an der Elektronenhülle erfolgt, wechselwirken Neutronen mit dem Atomkern, sind also kernspezifisch. Die Streukraft wird durch eine (kohärente) Streulänge b_{coh} angegeben, welche im Röntgenfall mit den atomaren Streufaktoren f_j korrespondiert. Im Gegensatz zum Röntgenfall, in dem die Atomformfaktoren f_j proportional zur Anzahl der Elektronen sind und mit zunehmendem Beugungswinkel stark abfallen, variieren die Streulängen b_{coh} unsystematisch mit dem Atomgewicht und sind winkelnunabhängig (Punktstreuung). So können im Periodensystem benachbarte Atome, die röntgenographisch fast die gleiche Streukraft zeigen, unterschieden werden. Die kohärente Streulänge von Fe ist mit $b_{coh}(\text{Fe}) = 9.45$ fm etwa dreimal so groß wie für Al ($b_{coh}(\text{Al}) = 3.449$ fm) oder Cr ($b_{coh}(\text{Cr}) = 3.635$ fm). Damit ergibt bei der Neutronenstreuung das Streukraftverhältnis von Fe zu Cr einen Streukontrast etwa im Verhältnis 7 zu 1. Wegen der geringen Wechselwirkung von Neutronen mit Materie ist die Absorption im Vergleich zur Röntgenstrahlung mit vergleichbarer Wellenlänge gering. Für Messungen sind große Probenvolumina deshalb nicht nur möglich sondern auch nötig.

In dem von Deng et al. [27] publizierten Strukturmodell der Phase o-Al₄(Cr,Fe), das auf Röntgendaten basiert, wurde nicht zwischen Cr und Fe unterschieden. Da diese beiden Elemente fast isoelektronisch sind, kann die Frage, welche Plätze von Cr und/oder Fe besetzt sind, durch ein Röntgenbeugungsexperiment nicht beantwortet werden. Deswegen wurde ein Neutroneneinkristallbeugungsexperiment an einem Kristall der Zusammensetzung Al_{79.12}Cr_{17.76}Fe_{3.12} durchgeführt. Da sich die Streulängen von Al und Cr für Neutronen fast nicht unterscheiden, wurde zusätzlich an einem Kristall der gleichen Zusammensetzung ein Experiment mit Röntgenstrahlung durchgeführt. Die beiden Messungen wurden komplementär ausgewertet.

5.5.1 o-Al₄(Cr,Fe)

Einkristallröntgenbeugungsexperiment

Die Messung wurde bei Raumtemperatur an einem 4-Kreis- κ -Diffraktometer (Gemini A Ultra, Oxford Diffraction) unter Verwendung von Mo-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-Monochromator) durchgeführt. Gemessen wurde an einem Kristall der Zusammensetzung Al_{79.12}Cr_{17.76}Fe_{3.12} mit einer Größe von $0.03 \times 0.03 \times 0.03$ mm³. Die Dichte des Kristalls wurde experimentell durch eine Präzisionsdichtemessung mit $3.502(1)$ g/cm³ bestimmt. Die Reflexe wurden mit Hilfe eines CCD⁶-Detektors (Atlas, Oxford-Diffraction) bis zum Bereich von $2\theta = 54.63^\circ$ registriert, die gemessenen Daten mit der geräteinternen Software CrysAlis Pro korrigiert und in der Raumgruppe *Immm* mit $a = 12.508(1)$ Å,

⁶engl.: charge-coupled device

5.5 Strukturanalyse mittels Einkristalldiffraktion

$b = 12.551(1) \text{ \AA}$ und $c = 30.675(3) \text{ \AA}$ integriert. Aus den insgesamt 43604 gemessenen Reflexen wurden 2992 symmetrisch nicht äquivalente gemittelt. Der interne R-Wert R_{int} für eine Auflösung bis 0.78 \AA (minimaler Netzebenenabstand) betrug nach der Mittelung aller Reflexe 6.1 % bei einer Vollständigkeit von insgesamt 98.6 %. Die Verfeinerung wurde mit dem Programm SHELX-97 [91] ausgehend von dem aus der Literatur bekannten Strukturmodell [27] durchgeführt.

Es wurde nicht zwischen Chrom und Eisen unterschieden. Die Verfeinerung erreichte einen R-Wert von $wR_2 = 6.9 \text{ \%}$. Die Daten der Messung und der Verfeinerung sind in Tabelle 5.13 zusammengestellt.

Phase	o-Al ₄ (Cr,Fe)
Zusammensetzung der Probe	Al _{79.12} Cr _{17.76} Fe _{3.12}
Kristallgröße	0.03 x 0.03 x 0.03 mm ³
Raumgruppe	<i>Immm</i>
Gitterkonstanten	$a = 12.508(1) \text{ \AA}$ $b = 12.551(1) \text{ \AA}$ $c = 30.675(3) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle (EZ)	$V = 4816.24 \text{ \AA}^3$
Anzahl der Atome/EZ	299.15
Dichte (berechnet)	3.4 g/cm ³
Dichte (experimentell)	3.502(1) g/cm ³
Diffraktometer	4-Kreis- κ -Diffraktometer (Gemini A Ultra) CCD-Detektor (Atlas)
Wellenlänge	Mo-K α_1 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) (Graphit-Monochromator)
Temperatur	Raumtemperatur
Bereich für Datensammlung	$-16 < h < 16$, $-15 < k < 16$, $-39 < l < 39$
$2\theta_{\text{max.}}$	54.63°
Reflexe	
Gesamtzahl:	43604
symmetrisch unabhängig:	2992 davon 1473 mit $ F_o > 4\sigma(F_o)$
R_{int}	0.061
Anzahl Parameter	174
R_1 für 1473 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.0484
wR_2	0.0696
Gof	1.4
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o ^2) + (0.0100P)^2 + 0.0000P]$ mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2)/3$
verbleibende Maxima in der Elektronendichtekarte	+2.30 bis -2.21 e \AA^{-3}

Tab. 5.13: Röntgeneinkristallbeugungsexperiment an einem Kristall der Zusammensetzung Al_{79.12}Cr_{17.76}Fe_{3.12}.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die verfeinerten Atompositionen mit isotropen, atomaren Auslenkungsparametern (ADP⁷) und Besetzungsfaktoren (sof⁸) fasst Tabelle 5.14 zusammen.

Atom	x	y	z	ADP	sof
Al1	0.0	0.3841(3)	0.1459(1)	0.006(1)	0.97(2)
Al2	0.0	0.3974(2)	0.28501(9)	0.005(1)	1.00(2)
Al3	0.0	0.0	0.2887(2)	0.012(2)	1.00(2)
Al4	0.0	0.5	0.0635(1)	0.010(2)	0.98(2)
Al5	0.0	0.0991(2)	0.07061(8)	0.0085(9)	1.26(3)
Al6	0.1949(2)	0.5	0.17404(8)	0.007(1)	0.97(2)
Al7	0.1881(2)	0.3114(2)	0.30852(5)	0.0114(7)	0.99(2)
Al8	0.1137(2)	0.3144(2)	0.21966(5)	0.0072(7)	0.98(2)
Al9	0.1840(3)	0.0	0.08980(9)	0.011(1)	0.97(2)
Al10	0.1126(2)	0.5	0.34899(9)	0.012(1)	1.10(2)
Al11	0.1130(3)	0.3797(3)	0.0	0.011(1)	0.99(2)
Al12	0.0	0.1223(2)	0.20754(9)	0.007(1)	0.98(2)
Al13	0.0	0.2996(9)	0.5	0.013(4)	0.54(4)
Al13B	0.0	0.311(2)	0.4802(8)	0.013(7)	0.19(2)
Al14	0.1808(2)	0.1207(2)	0.26204(6)	0.0091(8)	0.98(2)
Al15	0.1807(2)	0.0	0.18098(8)	0.010(1)	0.99(2)
Al16	0.3138(2)	0.1188(2)	0.40878(6)	0.0142(8)	1.00(2)
Al17	0.1146(2)	0.1234(2)	0.34978(7)	0.0154(9)	1.00(2)
Al18	0.3865(2)	0.3080(2)	0.36530(6)	0.0094(7)	0.98(2)
Al19	0.1217(8)	0.4012(8)	0.4298(3)	0.030(4)	0.26(1)
Al20	0.3215(4)	0.0877(3)	0.0214(1)	0.012(2)	0.46(1)
Al21	0.1871(5)	0.0000	0.5261(2)	0.011(2)	0.49(1)
Al22	0.1806(3)	0.1882(3)	0.5193(1)	0.009(1)	0.49(1)
Al23	0.1138(3)	0.1772(3)	0.4317(1)	0.009(2)	0.49(1)
Al24	0.1163(5)	0.0	0.5643(2)	0.010(2)	0.51(2)
TM24	0.1878(2)	0.0	0.39275(8)	0.0048(9)	0.49(1)
Al25	0.1848(9)	0.352(2)	0.3962(3)	0.014(5)	0.23(3)
A25B	0.1855(3)	0.3132(9)	0.3949(1)	0.021(2)	0.69(3)
Al26	0.0	0.0	0.4199(3)	0.002(3)	0.45(2)
Al27	0.0	0.1878(5)	0.4251(2)	0.007(2)	0.49(1)
Al28	0.0	0.4171(9)	0.4249(3)	0.021(4)	0.34(1)
A28B	0.0	0.5	0.4227(5)	0.015(7)	0.25(2)
TM1	0.0	0.5	0.5	0.019(2)	0.87(2)
TM2	0.0	0.0	0.14370(7)	0.0059(9)	0.90(2)
TM3	0.0	0.1944(1)	0.28429(4)	0.0059(6)	0.90(2)
TM4	0.0	0.1042(2)	0.5	0.0073(9)	0.90(2)
TM5	0.0	0.3040(2)	0.07180(5)	0.0075(5)	0.91(2)
TM6	0.0	0.3060(2)	0.36178(5)	0.0135(7)	0.79(2)
TM7	0.3255(1)	0.0	0.23773(5)	0.0071(6)	0.92(2)
TM8	0.0	0.5	0.21151(7)	0.0058(8)	0.91(2)
TM9	0.0	0.1982(3)	0.0	0.002(1)	0.53(1)
TM10	0.1760(1)	0.1971(1)	0.04584(4)	0.0136(5)	0.69(1)
TM11	0.1124(3)	0.0	0.0	0.006(1)	0.62(1)

Tab. 5.14: Atompositionen, isotrope atomare Auslenkungsparameter (ADP) und Besetzungsfaktoren (sof). TM bezeichnet die Positionen der Übergangsmetalle Cr/Fe.

⁷engl.: *atomic displacement parameter*

⁸engl.: *site occupancy factor*

Da dieses Strukturmodell bereits aus der Literatur bekannt ist [27], sollen hier nur die Unterschiede, die sich bei der Verfeinerung ergeben haben, diskutiert werden. Das Modell, das als Startmodell für die Verfeinerung verwendet wurde, befindet sich im Anhang. Der hohe Besetzungsfaktor ($\text{sof} > 1$) der Position Al15 deutet auf eine partielle Substitution von Al durch Cr bzw. Fe hin. Die im Strukturmodell von Deng et al. [27] als gemischt besetzte Lage verfeinerte Position Al(15)/TM hat sich in der Verfeinerung nicht bestätigt. Die Abstände von Al-Al variieren zwischen 2.22 Å und 2.97 Å, von Al-TM zwischen 2.44 Å und 2.87 Å und von TM-TM zwischen 2.37 Å und 2.86 Å. Kürzere Abstände, wie z.B. zwischen Al24 und TM24 von 1.5 Å, lassen eine 100 %-ige gleichzeitige Besetzung beider Positionen nicht zu. Diese Positionen sind statistisch entweder von Al oder von Cr/Fe besetzt. Es handelt sich um sog. Besetzungsfehlordnung. Bei den Positionen Al13-Al13B, Al25-Al25B und Al28-Al28B spricht man von sogenannter Lagefehlordnung, d.h. ein Atom nimmt statistisch zwei oder mehr kristallographische Lagen ein. Ob es sich dabei aber um dynamische Fehlordnung (reelle Bewegung des Atoms im Kristall) oder statische Fehlordnung (Atom besetzt in verschiedenen Einheitszellen leicht verschiedene Positionen) handelt, ist in einer Raumtemperaturmessung nicht unterscheidbar [92]. Analog dem von Deng et al. [27] veröffentlichten Strukturmodell sind die Al-Positionen Al19 bis Al28 nicht voll besetzt.

Ein Kristall der gleichen Zusammensetzung wurde ebenfalls an einem Diffraktometer, das mit einem Huber-4-Kreis-Goniometer und mit einem Image Plate⁹-Detektor (Mar345) ausgestattet ist, gemessen¹⁰. Bei dieser Messung wurden zusätzliche Reflexe bei $k = n/2$ mit ($n = \text{ungerade}$) und diffuse Streuung parallel l registriert. Die Daten ohne Berücksichtigung der zusätzlichen Reflexe konnten ebenfalls in der Raumgruppe *Immm* integriert werden. Da die Verfeinerung dieser Daten qualitativ das gleiche Ergebnis lieferte, wurde der hausintern gemessene Datensatz bevorzugt zur Auswertung verwendet. Auf die zusätzlichen Reflexe und die diffuse Streuung soll im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

Zur Unterscheidung der fast isoelektronischen Elemente Cr und Fe wurde an einem Kristall gleicher Zusammensetzung eine Einkristallmessung mit Neutronen durchgeführt.

Einkristallneutronenbeugungsexperiment

Die Einkristallneutronenbeugung wurde am Forschungsreaktor FRM-II am Instrument RE-SI¹¹ durchgeführt, das für die Vermessung auch schwacher Beugungsphänomene in einem großen Bereich des reziproken Raumes optimiert ist [93] und thermische Neutronen verwendet. Als Detektor wurde ein hochauflösender Image Plate-Detektor (MAR345, mar-research) verwendet und die Probe auf einem Bruker-Nonius Mach3- κ -Goniometer befestigt. Es wurde bei Raumtemperatur mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1.5391$ Å (Ge(511)-Monochromator) gemessen. Der untersuchte Kristall besaß eine Kantenlänge von $3 \times 3 \times 3$ mm³ und die gleiche Zusammensetzung wie die mit Röntgenstrahlung untersuchte Probe (Al_{79.12}Cr_{17.76}Fe_{3.12}).

Insgesamt wurden 8308 Reflexe gemessen, aus denen 2592 symmetrisch unabhängige Re-

⁹engl.: zweidimensionale Bildplatte

¹⁰Die Messung wurde am Lehrstuhl für chemische Physik und Materialwissenschaften in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Scherer durchgeführt, da zu diesem Zeitpunkt das hausinterne Einkristalldiffraktometer mit CCD-Detektor noch nicht zur Verfügung stand

¹¹engl.: REciprocal Space Investigator

5 Ergebnisse und Diskussion

flexe gemittelt wurden. Auch bei dieser Messung traten zusätzliche Reflexe bei $k = n/2$ (mit $n = \text{ungerade}$) und diffuse Streuung parallel c^* auf. Ohne die Überstruktureflexe zu berücksichtigen, konnten die Daten in der Raumgruppe *Immm* mit $a = 12.485(3) \text{ \AA}$, $b = 12.5500(3)$ und $c = 30.512(2) \text{ \AA}$ integriert werden [94], woraus sich ein interner R-Wert von 4.4 % ergab. Die Verfeinerung mit dem Programm Jana2000 [95], ausgehend von dem aus der Röntgenmessung im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Strukturmodell, erreichte einen R-Wert von $wR_1 = 8.3 \text{ \%}$. Die Ergebnisse der Verfeinerung und die Daten der Messung sind in Tabelle 5.15 zusammengestellt.

Phase	o-Al ₄ (Cr,Fe)
Zusammensetzung der Probe	Al _{79.12} Cr _{17.76} Fe _{3.12}
Kristallgröße	3 x 3 x 3 mm ³
Raumgruppe	<i>Immm</i>
Gitterkonstanten	$a = 12.485(3) \text{ \AA}$ $b = 12.5500(3) \text{ \AA}$ $c = 30.512(2) \text{ \AA}$
Volumen der Elementarzelle (EZ)	$V = 4816.12 \text{ \AA}^3$
Anzahl der Atome/EZ	296.11
Dichte (berechnet)	3.31 g/cm ³
Dichte (gemessen)	3.502(1) g/cm ³
Diffraktometer	RESI
Wellenlänge	Image Plate-Detektor (MAR345, marresearch)
Temperatur	$\lambda = 1.5391 \text{ \AA}$ (Ge(511)-Monochromator)
Bereich für Datensammlung	Raumtemperatur $-14 < h < 14, -14 < k < 14,$ $-34 < l < 34$
Reflexe	
Gesamtzahl:	8303
symmetrisch unabhängig	2592 davon 2578 mit $ F_o > 3\sigma(F_o)$
Anzahl Parameter	165
R_1 für 2578 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$	0.0684
wR_1	0.0830
Gof	4.71
Wichtungsschema	$w = 1/\sigma(F_o)^2$

Tab. 5.15: Neutroneneinkristallbeugungsexperiment an einem Kristall der Zusammensetzung Al_{79.12}Cr_{17.76}Fe_{3.12}.

In Tabelle 5.16 sind die verfeinerten Atompositionen, die isotropen atomaren Auslenkungsparametern (ADP) und die Besetzungsfaktoren (sof) zusammengefasst.

Atom	x	y	z	ADP	sof
Al1	0.0	0.3845(2)	0.1462(2)	0.012(1)	0.99(2)
Al2	0.0	0.3975(2)	0.2852(2)	0.005(1)	0.97(2)
Al3	0.0	0.0	0.2885(3)	0.008(2)	0.96(2)
Al4	0.0	0.5	0.0631(3)	0.014(2)	1.01(2)
Al5	0.0	0.0994(2)	0.07061(2)	0.0073(1)	1.06(2)
Al6	0.1945(2)	0.5	0.1738(2)	0.0114(1)	1.00(1)
Al7	0.1881(2)	0.3115(2)	0.3082(2)	0.009(1)	0.94(1)
Al8	0.1137(2)	0.3146(2)	0.2199(2)	0.008(1)	0.98(1)
Al9	0.1845(2)	0.0	0.0897(2)	0.014(1)	0.97(1)
Al10	0.1118(2)	0.5	0.3485(2)	0.013(1)	0.98(2)
Al11	0.1127(2)	0.3798(2)	0.0	0.011(1)	0.99(2)
Al12	0.0	0.1223(2)	0.2081(2)	0.009(1)	0.99(1)
Al13	0.0	0.3021(4)	0.5	0.026(3)	0.87(2)
Al14	0.1804(2)	0.1211(2)	0.2618(2)	0.0098(9)	0.99(1)
Al15	0.1811(2)	0.0	0.1816(2)	0.009(1)	0.96(1)
Al16	0.3137(2)	0.1191(2)	0.4088(2)	0.0177(9)	0.99(1)
Al17	0.1148(2)	0.1230(2)	0.3500(2)	0.014(1)	0.95(1)
Al18	0.3866(2)	0.3078(2)	0.3653(2)	0.0125(9)	0.98(1)
Al19	0.1224(8)	0.4034(7)	0.4298(7)	0.035(5)	0.28(1)
Al20	0.3209(3)	0.0885(3)	0.0210(3)	0.012(2)	0.480(9)
Al21	0.1862(5)	0.0	0.5250(4)	0.012(3)	0.48(1)
Al22	0.1809(3)	0.1883(3)	0.5196(3)	0.006(2)	0.475(9)
Al23	0.1151(3)	0.1771(3)	0.4313(3)	0.009(2)	0.49(1)
Al24	0.1156(5)	0.0	0.5642(4)	0.005(3)	0.48(1)
Fe24	0.1877(2)	0.0	0.3929(2)	0.0073(9)	0.493(5)
Al25	0.1861(2)	0.3199(2)	0.3950(2)	0.040(1)	0.96(1)
Al26	0.0	0.0	0.4209(6)	0.004(4)	0.47(2)
Al27	0.0	0.1889(5)	0.4252(4)	0.008(3)	0.48(1)
Al28	0.0	0.416(1)	0.4241(7)	0.030(6)	0.34(2)
A28B	0.0	0.520(3)	0.426(1)	0.02(1)	0.17(2)
Cr1	0.0	0.5	0.5	0.011(3)	0.96(3)
Cr2	0.0	0.0	0.1444(3)	0.005(2)	1.04(2)
Fe3	0.0	0.1942(2)	0.2846(2)	0.005(1)	0.402(5)
Cr4	0.0	0.1047(3)	0.5	0.005(2)	0.98(2)
Fe5	0.0	0.3048(2)	0.0721(2)	0.006(1)	0.442(5)
Cr6	0.0	0.3066(2)	0.3622(2)	0.007(1)	0.99(1)
Fe7	0.3250(2)	0.0	0.2375(2)	0.005(1)	0.437(5)
Cr8	0.0	0.5	0.2114(3)	0.003(2)	1.03(2)
Cr9	0.0	0.1976(3)	0.0	0.012(2)	0.95(2)
Cr10	0.1775(2)	0.1966(1)	0.0454(2)	0.0135(7)	1.028(8)
Cr11	0.1118(3)	0.0	0.0	0.007(2)	0.91(2)

Tab. 5.16: Atompositionen, isotrope atomare Auslenkungsparameter (ADP) und Besetzungsfaktoren (sof).

Mit Hilfe der Neutronenmessung konnte das Strukturmodell weiter modifiziert werden. Da aus dem Strukturmodell die Positionen der Atome bekannt sind, kann mit Hilfe der beobachteten Strukturfaktoren die atomare Streudichteverteilung durch Fouriersynthese berechnet werden. Es kann also für jeden Punkt xyz die Streulängendichte ρ_{xyz} bestimmt und so die Lage der Atome genau überprüft werden.

Die beiden split-Positionen Al13/13b und Al25/25b, die in der Röntgenmessung als fehlgeordnete Positionen verfeinert wurden, konnten in der Analyse der Neutronendaten als Einzelpositionen gut bestimmt werden, d.h. dass es sich bei beiden Lagen nicht um fehlgeordnete Positionen handelt. Die Positionen Cr1, Cr4, Cr6 und Cr11 sind fast zu 100 % mit Cr besetzt, während Fe sich hauptsächlich auf den Positionen Fe3, Fe5 und Fe7 befindet. Da man nicht davon ausgehen kann, dass diese Lagen voll besetzt sind, kann der Anteil, der möglicherweise von Cr besetzt wird, nicht genau bestimmt werden. Die in der Röntgenmessung als TM24 bezeichnete Position wird von Fe eingenommen. Die etwas zu viel besetzten Lagen Al5, Cr2, Cr8 und Cr10 (sof > 1.0) deuten möglicherweise darauf hin, dass wenige Atome auf diesen Positionen durch Fe mit der größeren Streulänge substituiert werden. Da die Positionen der Atome aus der Verfeinerung gut bestimmt wurden, dürfte das unvollständige Fehlbesetzungsmodell die Hauptursache für den *Gof* von 4.7 sein. Auch in dieser Verfeinerung sind die Lagen Al19 bis Al28 nicht voll besetzt.

Die Abbildung 5.39 zeigt die Struktur der Phase $o\text{-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ als Projektion parallel $[100]$. Zum ersten Mal wurde ein Kristall der Phase $o\text{-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ mit Neutronen untersucht, wodurch die Positionen von Cr und Fe in der Struktur unterschieden werden konnten.

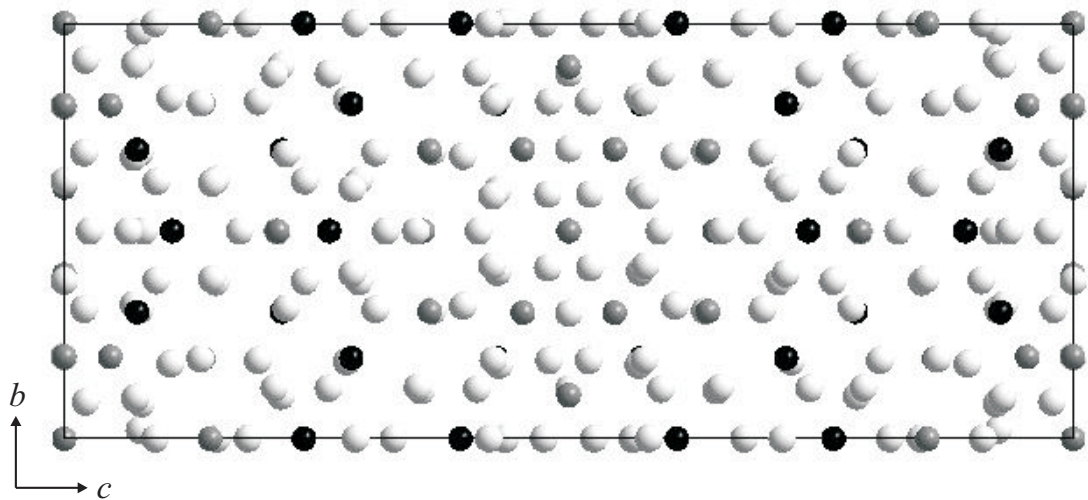


Abb. 5.39: Struktur von $o\text{-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ projiziert parallel der a -Achse. Al: weiß, Cr: grau, Fe: schwarz.

Aus den gemessenen Daten kann man die Ebenen des reziproken Raumes rekonstruieren. Abbildung 5.40 zeigt die rekonstruierte Schicht $0kl$. Die zusätzlichen Reflexen bei $k = n/2$ ($n = \text{ungerade}$) und die diffuse Streuung parallel c^* sind durch Pfeile markiert.

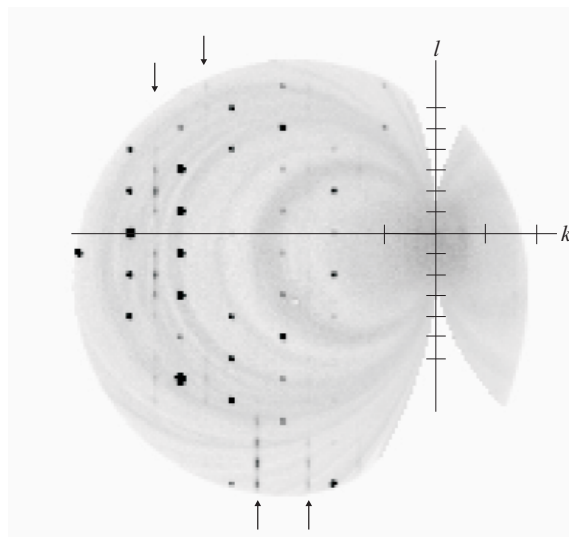


Abb. 5.40: Aus den Messdaten rekonstruierte Schicht $0kl$. Der Ursprung des reziproken Gitters ist gekennzeichnet. Die Pfeile markieren die zusätzlichen Reflexe bei $k = n/2$ ($n = \text{ungerade}$) mit diffuser Streuung parallel l .

Die zusätzlichen Reflexe folgen nicht den Auslöschungsbedingungen für eine innenzentrierte Zelle und bewirken eine Verdoppelung der Gitterkonstante b . Es wurde deshalb die Integration aller Reflexe, inklusive der zusätzlichen bei $k = n/2$ ($n = \text{ungerade}$), mit verdoppelter b -Gitterkonstante in einer primitiven Raumgruppe sowohl mit den Röntgen- als auch mit den Neutronendaten durchgeführt. Die Verfeinerung dieser Datensätze lieferte bisher kein verwertbares Ergebnis.

Beide Beugungsexperimente liefern ein Bild der gemittelten Kristallstruktur. Die auftretende diffuse Streuung beinhaltet Informationen über Abweichungen von dieser gemittelten Struktur. Diffuse Streuung enthält Informationen über Korrelationen wie z.B. chemische, kurzreichweitige Ordnung oder lokale Verzerrungen. Die schwachen aber wohl definierten Überstruktureffekte und die dazwischen liegende schwache diffuse Streuung parallel l deuten auf lokale Defekte $\perp c$ und $\parallel b$ hin. Die relativ gut definierten Überstruktureffekte zeigen, dass die Defekte einigermaßen gut ferngeordnet sind. Eine detaillierte Analyse der Überstruktur und der diffusen Streuung würde mehr Informationen über die Art dieser Defekte liefern, konnte aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden.

Am Ende des Kapitels 5.1.3 „Strukturanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie“ wird darauf hingewiesen, dass in einer Veröffentlichung von Pavlyuchkov et al. [80] die orthorhombisch innenzentrierte Phase $o\text{-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ als ternäre Erweiterung der binären Phase $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ diskutiert wird. An dieser Stelle soll darauf näher eingegangen werden. $o\text{-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ kristallisiert in der Raumgruppe $Immm$ mit $a = 12.500(6) \text{ \AA}$, $b = 12.617(2) \text{ \AA}$ und $c = 30.651(8) \text{ \AA}$ [27], $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$ mit $a = 17.735(1) \text{ \AA}$, $b = 30.456(2) \text{ \AA}$, $c = 17.734(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.052(1)^\circ$. Weder im Röntgen- noch im Neutronenbeugungsexperiment wurden die dazu gehörenden Überstruktureffekte beobachtet.

Da alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kristalle aufgrund ihrer Wachstumsbe-

dingungen Zusammensetzungen haben, die den Al-reichen Rand des Existenzgebietes von $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ repräsentieren, können über den Verlauf des Existenzgebietes bei tieferen Temperaturen prinzipiell keine Angaben gemacht werden. Wie genau das Existenzgebiet der binären Phase $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ verläuft und wieviel Fe maximal in der Struktur gelöst sein kann, kann aus den Ergebnissen dieser Arbeit nicht abgeleitet werden. Möglicherweise findet bei tieferen Temperaturen bzw. abhängig von der Zusammensetzung ein Übergang in die monokline Struktur statt.

5.5.2 Strukturlösung von $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$

Von Pavlyuchkov et al. [79] wurden Al-reiche Legierungen mit Zusammensetzungen im Bereich zwischen (80-90) at.% Al und (5-15) at.% Cr bei 800°C getempert und die Proben u.a. mit Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Dabei wurde eine neue ternäre Phase mit einer Zusammensetzung von $\text{Al}_{82.5}\text{Cr}_{11.5}\text{Fe}_6$ gefunden und als hexagonal mit $a = 17.4 \text{ \AA}$ und $c = 41.4 \text{ \AA}$ beschrieben. Wie die Übereinstimmung der Pulverdiffraktogramme in Abb. 5.11 zeigt, trat diese Phase in der BRIDGMAN-Probe Qx153 ($\text{Al}_{80.6}\text{Cr}_{12.0}\text{Fe}_{7.4}$), aber auch im zweiphasigen Kristall Qx160 ($\text{Al}_{80.29}\text{Cr}_{12.26}\text{Fe}_{7.45}$, siehe Abb. 5.13) und am Ende des Kristalls Qx193 ($\text{Al}_{80.02}\text{Cr}_{13.35}\text{Fe}_{6.63}$, siehe Abb. 5.26) auf. Die Zusammensetzungen unterscheiden sich leicht von der von Pavlyuchkov et al. [79] untersuchten Probe. Ein Strukturmodell ist bisher nicht publiziert worden.

Die Struktur der Phase $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ konnte im Rahmen dieser Arbeit in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $a = 17.7228(3) \text{ \AA}$ und $c = 80.681(2) \text{ \AA}$ gelöst werden.

Untersucht wurde ein Kristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{80.02}\text{Cr}_{13.35}\text{Fe}_{6.63}$ mit einer Größe von $0.03 \times 0.05 \times 0.2 \text{ mm}^3$. Die Messung wurde bei Raumtemperatur an einem 4-Kreis- κ -Diffraktometer (Gemini A Ultra, Oxford Diffraction) unter Verwendung von Mo- $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) durchgeführt. Die Reflexe wurden mit Hilfe eines CCD-Detektors (Atlas, Oxford-Diffraction) registriert. Die gemessenen Daten wurden mit der geräteinternen Software CrysAlis Pro integriert und weiter analysiert. Aus den insgesamt 447388 gemessenen Reflexen wurden 15757 symmetrisch nicht äquivalente Reflexe gemittelt. Der interne R-Wert für eine Auflösung bis 0.68 \AA (entspricht einem Bereich $2\theta \leq 63^\circ$) für alle Reflexe betrug 7.1 % bei einer Vollständigkeit von insgesamt 98.9 %.

Zur Strukturlösung wurde zunächst das Programm Superflip¹² [96] verwendet. Superflip ist ein Computerprogramm, das den Algorithmus des sogenannten charge-flipping benutzt [97]. Charge-flipping ist ein iterativer Algorithmus zur Rekonstruktion der Elektronendichte aus den Amplituden der Strukturfaktoren. Dabei macht man sich die Annahme zu Nutze, dass die Elektronendichte an keinem Ort negativ sein darf ($\rho_{(x)} > 0$). Den experimentell bestimmten Strukturfaktoramplituden $|F^{obs}(\text{H})|$ werden zu Beginn der Berechnung statistisch Phasen zugeordnet und daraus mittels inverser Fouriertransformation die Elektronendichte $\rho_{(x)}$ berechnet.

Treten negative Dichten auf, werden diese durch positive, gleicher Höhe ausgetauscht (charge-flipping). Aus dieser modifizierten Dichte werden nun wieder mittels Fouriertransformation temporäre Strukturfaktoren berechnet.

Durch Kombination der experimentellen Amplituden mit den Phasen der temporären

¹²der Name steht für flipping in superspace

Strukturfaktoren werden die neuen Strukturfaktoren $F^{(n+1)}$ für den nächsten Zyklus ermittelt. Für eine erfolgreiche Lösung erreicht der R -Wert Werte zwischen 20 % und 30 %, ist hier aber eher als ein Indikator für das Erreichen der Konvergenz als ein Qualitätsmerkmal anzusehen [97].

Zur Verfeinerung des so erhaltenen Modells wurde das Programmpaket SHELX-97 [91] verwendet. Bereits zu Beginn der Verfeinerung wurde mit diesem Startmodell ein R -Wert < 20 % erreicht.

Durch weitere Verfeinerungszyklen und Berechnung der Differenz-Fouriersynthese konnten fehlende Atome im Strukturmodell ergänzt werden. Insgesamt wurden 83 unabhängige Atompositionen (63 Al und 20 TM) gefunden und 823 Parameter verfeinert. Bei der Verfeinerung wurde nicht zwischen Fe und Cr unterschieden (TM = Cr und/oder Fe). Der R -Wert wR_2 erreichte im letzten Zyklus einen Wert von 5.67 % . Die Güte der Anpassung ist $Gof = 0.835$. Die Elektronendichtekarte des letzten Zyklus zeigt keine auffälligen Maxima mehr (siehe Tab. 5.17). In Tabelle 5.17 sind die Messdaten, die Kristallparameter und Einzelheiten der Verfeinerung zusammengefasst.

Phase	H-Al ₄ (Cr,Fe)
Zusammensetzung der Probe	Al _{80.02} Cr _{13.35} Fe _{6.63}
Kristallgröße	0.03 x 0.05 x 0.2 mm ³
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Gitterkonstanten	$a = 17.7228(3) \text{ \AA}$ $c = 80.681(2) \text{ \AA}, \gamma = 120^\circ$
Volumen der Elementarzelle (EZ)	$V = 21946.7(7) \text{ \AA}^3$
Anzahl der Atome/EZ	1388.84
Dichte (berechnet)	3.43 g/cm ³
Dichte (gemessen)	3.51(4) g/cm ³
Diffraktometer	4-Kreis- κ -Diffraktometer (Gemini A Ultra) CCD-Detektor (Atlas)
Wellenlänge	Mo-K α_1 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) (Graphit-Monochromator)
Temperatur	Raumtemperatur
Bereich für Datensammlung	$-25 < h < 25, -25 < k < 25,$ $-117 < l < 117$
$\theta_{\max.}$	31.25°
gemessene Reflexe	
Gesamtzahl:	447388
symmetrisch unabhängig :	15757 davon 10121 mit $I > 2 \sigma(I)$
Anzahl Parameter	823
R_1 für 10121 Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$	0.0278
wR_2	0.0567
Gof	0.835
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_o ^2) + (0.0286P)^2 + 0.0000P]$ mit $P = (F_o ^2 + 2 F_c ^2)/3$
verbleibende Maxima in der Elektronendichtekarte	+2.15 bis -1.71 e \AA^{-3}

Tab. 5.17: Röntgeneinkristallbeugungsexperiment an einem Kristall der Zusammensetzung Al_{80.02}Cr_{13.35}Fe_{6.63}.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die verfeinerten Atompositionen und die isotropen atomaren Verschiebungsparameter (ADP) sind in den Tabellen 5.18 und 5.19 zusammengestellt. Es wurden auch anisotrope ADP verfeinert. Die Daten dazu befinden sich im Anhang.

Atom	x	y	z	ADP	sof
Al1	0.32100(6)	0.56877(6)	0.14219(1)	0.0188(3)	0.922(6)
Al2	0.65092(5)	0.23075(5)	0.098113(9)	0.0100(2)	0.994(6)
Al3	0.73232(5)	0.15659(5)	0.056399(9)	0.0092(2)	1.000(6)
Al4	0.22977(5)	0.57904(5)	0.056381(9)	0.0094(2)	1.000(6)
Al5	0.61532(4)	0.00257(5)	0.038499(9)	0.0085(2)	0.997(6)
Al6	0.39811(4)	0.48576(4)	0.066457(9)	0.0077(2)	0.992(6)
Al7	0.56559(5)	0.24721(5)	0.008797(9)	0.0098(2)	1.000(6)
Al8	0.39811(4)	0.48566(4)	0.010688(9)	0.0085(2)	1.000(6)
Al9	0.31842(5)	0.56483(5)	0.085482(9)	0.0094(2)	1.000(6)
Al10	0.69804(4)	-0.01132(5)	0.066927(9)	0.0092(2)	0.997(6)
Al11	0.32819(5)	0.12380(4)	0.038513(9)	0.0079(2)	0.999(6)
Al12	0.36838(4)	0.38743(4)	0.114961(8)	0.0067(2)	1.000(6)
Al13	0.30982(4)	0.50281(4)	0.038374(9)	0.0078(2)	1.000(6)
Al14	0.22937(5)	0.57825(5)	0.020530(9)	0.0094(2)	0.999(6)
Al15	0.53621(4)	0.08131(5)	0.056505(9)	0.0088(2)	1.000(6)
Al16	0.73079(4)	0.15465(5)	0.021112(9)	0.0095(2)	1.000(6)
Al17	0.30405(5)	0.11623(5)	0.118567(9)	0.0094(2)	0.998(6)
Al18	0.20884(4)	0.41719(4)	0.066289(9)	0.0075(2)	0.996(6)
Al19	0.65156(4)	0.23289(4)	0.038702(9)	0.0079(2)	1.000(6)
Al20	0.49561(4)	0.18919(4)	0.117734(9)	0.0083(2)	0.998(6)
Al21	0.30029(5)	0.40030(5)	0.144882(9)	0.0110(2)	1.000(6)
Al22	0.62472(4)	0.06606(5)	0.086759(9)	0.0087(2)	1.000(6)
Al23	0.56465(5)	0.24606(5)	0.068473(9)	0.0105(2)	1.000(6)
Al24	0.53726(4)	0.08134(5)	0.021094(9)	0.0086(2)	1.000(6)
Al25	0.62501(4)	0.06969(4)	0.140866(8)	0.0070(2)	0.995(6)
Al26	0.23215(5)	0.58118(4)	0.113695(9)	0.0088(2)	0.998(6)
Al27	0.19561(4)	0.31151(5)	0.117582(9)	0.0084(2)	0.993(6)
Al28	0.01207(5)	0.09721(5)	0.140607(9)	0.0098(2)	0.988(6)
Al29	0.15255(5)	0.42144(4)	0.097944(9)	0.0097(2)	1.000(6)
Al30	0.76213(4)	0.04073(5)	0.098628(9)	0.0083(2)	1.000(6)
Al31	0.64891(4)	0.22698(5)	0.133558(9)	0.0089(2)	0.996(6)
Al32	0.15808(5)	0.42635(5)	0.13234(1)	0.0128(2)	1.000(6)
Al33	0.78561(4)	0.20209(4)	0.145571(9)	0.0084(2)	0.997(6)
Al34	0.06067(4)	0.43469(4)	0.067568(9)	0.0085(2)	1.000(6)
Al35	0.19857(5)	0.31930(5)	0.038236(9)	0.0102(2)	1.000(6)
Al36	0.56843(4)	0.25099(4)	0.161782(9)	0.0084(2)	0.997(6)
Al37	0.38954(4)	0.02006(4)	0.038744(8)	0.0060(2)	1.000(6)
Al38	0.07702(4)	0.54030(4)	0.098050(9)	0.0089(2)	0.994(6)
Al39	0.0	0.0	0.06134(2)	0.0096(4)	0.994(7)
Al40	0.86450(4)	0.01742(5)	0.120494(9)	0.0088(2)	0.996(6)
Al41	0.03242(5)	0.26610(5)	0.14051(1)	0.0206(3)	0.989(6)
Al42	0.07555(5)	0.53867(5)	0.132668(9)	0.0098(2)	1.000(6)
Al43	0.24400(5)	0.11976(4)	0.152410(9)	0.0087(2)	0.991(6)
Al44	0.20493(4)	0.41395(5)	0.010546(9)	0.0083(2)	0.997(6)
Al45	0.03649(5)	0.27440(4)	0.021235(9)	0.0091(2)	1.000(6)

Tab. 5.18: Verfeinerte Atompositionen, Besetzungsfaktoren (sof) und isotrope atomare Auslenkungsparameter (ADP) der Phase $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ aus der Röntgenbeugungsdatenanalyse.

Atom	x	y	z	ADP	sof
Al46	0.40986(5)	0.20368(4)	0.088455(9)	0.0074(2)	0.986(6)
Al47	0.71401(5)	0.04676(5)	0.165880(9)	0.0112(2)	0.991(6)
Al48	0.90923(5)	0.01236(4)	0.087536(9)	0.0097(2)	0.994(6)
Al49	0.16999(5)	0.23320(5)	0.150959(9)	0.0099(2)	0.992(6)
Al50	0.48065(5)	0.08826(5)	0.088336(9)	0.0095(2)	0.998(6)
Al51	0.38140(5)	0.00428(5)	0.11797(1)	0.0186(3)	0.997(6)
Al52	0.48437(5)	0.09040(5)	0.146255(9)	0.0107(2)	0.995(6)
Al53	0.28805(5)	0.01881(5)	0.087610(9)	0.0114(2)	0.997(6)
Al54	0.26136(5)	0.13080(5)	0.00876(1)	0.0145(2)	0.996(6)
Al55	0.26054(4)	0.13089(4)	0.068148(9)	0.0092(2)	1.000(6)
Al56	0.14013(5)	0.26763(5)	0.085863(9)	0.0114(2)	1.000(6)
Al57	0.01422(5)	0.14994(5)	0.106081(9)	0.0126(2)	0.992(6)
Al58	0.03718(4)	0.27538(4)	0.056222(9)	0.0079(2)	1.000(6)
Al59	0.14473(5)	0.35680(5)	0.16656(1)	0.0149(2)	1.000(6)
Al60	0.06145(4)	0.43634(4)	0.010094(9)	0.0085(2)	0.998(6)
Al61	0.28300(5)	0.29757(5)	0.010213(9)	0.0124(2)	1.000(6)
Al62	0.14939(5)	0.03504(5)	0.04041(1)	0.0169(3)	0.999(6)
Al63	0.13107(5)	0.16529(5)	0.05583(1)	0.0154(2)	1.000(6)
TM1A	0.0	0.0	0.0	0.028(6)	0.087(7)
TM1B	0.0	0.0	0.0095(2)	0.039(5)	0.084(5)
TM1C	0.0	0.0	0.03063(2)	0.0107(5)	0.396(4)
TM1D	0.0	0.0	0.02120(6)	0.014(1)	0.165(4)
TM2	0.40228(2)	0.10839(2)	0.065548(4)	0.0071(1)	0.945(5)
TM3	0.40282(2)	0.10837(2)	0.011775(4)	0.0070(1)	0.929(5)
TM4	0.71775(2)	0.14727(2)	0.114797(4)	0.0064(1)	0.912(5)
TM5	0.02940(2)	0.17615(2)	0.166442(5)	0.0066(1)	0.895(5)
TM6	0.49582(2)	0.18773(2)	0.038500(4)	0.0069(1)	0.921(5)
TM7	0.75265(2)	0.04327(2)	0.133609(4)	0.0068(1)	0.920(5)
TM8	0.01637(2)	0.14784(2)	0.072813(4)	0.0091(1)	0.997(6)
TM9	0.54420(2)	0.08158(2)	0.114921(5)	0.0079(1)	0.929(5)
TM10	0.30677(2)	0.49222(2)	0.116097(5)	0.0065(1)	0.898(5)
TM11	0.0	0.0	0.117564(8)	0.0053(2)	0.890(5)
TM12	0.29353(2)	0.40267(2)	0.089164(4)	0.0063(1)	0.907(5)
TM13	0.77158(2)	0.03871(2)	0.038794(5)	0.0088(1)	0.900(5)
TM14	0.08193(2)	0.53459(2)	0.038706(4)	0.0059(1)	0.907(5)
TM15	0.14765(2)	0.42581(2)	0.038768(4)	0.0053(1)	0.897(5)
TM16	0.3333	0.6667	0.1667	0.0217(4)	0.880(6)
TM17	0.04657(3)	0.28709(3)	0.113271(6)	0.0063(2)	0.623(4)
TM18A	0.05970(5)	0.42568(5)	0.15367(1)	0.0197(2)	0.526(3)
TM18B	0.1690(1)	0.5247(1)	0.16048(2)	0.0548(6)	0.374(3)
TM19A	0.01208(8)	0.1422(1)	0.00761(1)	0.0113(4)	0.306(3)
TM19B	0.0023(2)	0.1001(2)	0.00774(3)	0.0157(9)	0.157(2)
TM20A	0.1380(2)	0.1548(1)	0.02274(4)	0.0196(8)	0.226(5)
TM20B	0.1156(3)	0.1575(1)	0.01930(4)	0.0278(8)	0.229(5)

Tab. 5.19: Fortsetzung: Verfeinerte Atompositionen, Besetzungsfaktoren (sof) und isotrope atomare Auslenkungsparameter (ADP) der Phase $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ aus der Röntgenbeugungsdatenanalyse.

Die Atome TM1A - TM1B, TM1C - TM1D, TM18A - TM18B, TM19A - TM19B, TM20A - TM20B weisen sehr kurze Abstände auf (zwischen 0.51 bis 0.76 Å). Die Positionen können deswegen nicht gleichzeitig vollständig (sondern jeweils $\leq 50\%$) besetzt sein. Es handelt sich um statische Fehlordnung. Ob es sich tatsächlich um statische oder etwa dynamische Fehlordnung handelt, kann nur aus weiteren Messungen bei verschiedenen Temperaturen entschieden werden. Abgesehen von den sehr kurzen Atomabständen, variieren die Abstände von Al-Al zwischen 2.55 Å und 3.00 Å, von Al-TM zwischen 2.22 Å und 2.97 Å und von TM-TM zwischen 2.65 Å und 2.78 Å. Die diffuse Streuung, die im Beugungsbild parallel c^* beobachtet wurde, ist möglicherweise auf die Fehlordnung der Positionen TM1A-TM1D (0,0,z) zurückzuführen, kann sich aber auch durch Defekte senkrecht zur c -Achse ergeben. Die Struktur zeichnet sich durch eine Stapelfolge von ebenen und gewellten Schichten entlang der c -Achse aus. Abbildung 5.41 (links) zeigt die Anordnung der Atome in einer ebenen (Schnitt bei $z = 0.05$) und Abb. 5.41 (rechts) die Atomanordnung in einer gewellten Lage (Schnitt bei $z = 0.0 - 0.03$).

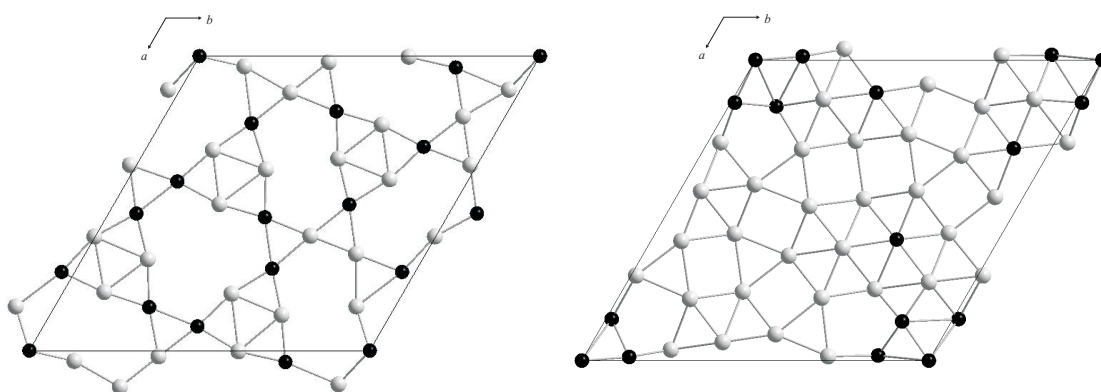


Abb. 5.41: Blickrichtung parallel [001]; links: ebene Schicht, Schnitt bei $z = 0.05$; rechts: gewellte Schicht, Schnitt bei $z = 0.0 - 0.03$; schwarze Atome: Cr/Fe, weiße Atome: Al.

Die Abbildung 5.42 zeigt die Stapelfolge der Schichten entlang der Richtung [001]. Die ebenen Lagen sind gekennzeichnet.

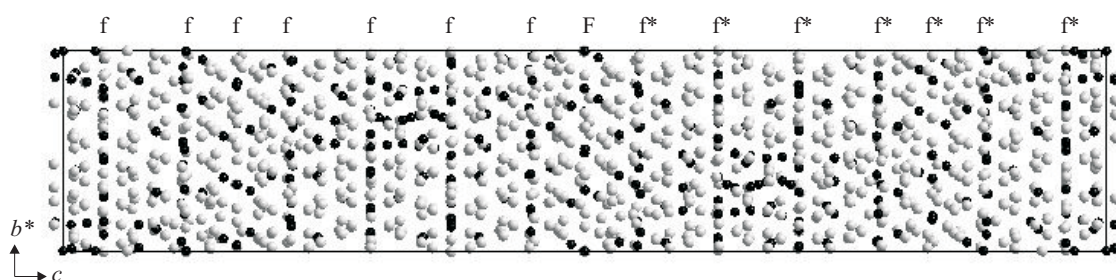


Abb. 5.42: Blickrichtung parallel [100], schwarze Atome: Cr/Fe, weiße Atome: Al.

Die Lagen f^* sind zu den Lagen f inversionssymmetrisch. Die Lage F kennzeichnet die Mitte der Elementarzelle.

Rosell-Laclau et al. [36] identifizierten in den von ihnen untersuchten Al-reichen Legierungen im System Al-Cr-Ni eine Phase ρ_1 , deren Gitterkonstanten denen der $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ -Phase entsprechen. Ein Strukturmodell wird in dieser Publikation nicht vorgestellt.

Ein Vergleich mit den Strukturen anderer intermetallischer Phasen zeigt, dass ein Strukturmotiv, welches in Abb. 5.43 a) in der ebenen Lage der Phase $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ durch ein Dreieck gekennzeichnet ist und durch eckenverknüpfte Ikosaeder zustandekommt, sich auch in anderen intermetallischen Phasen wie z.B. $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$ (hexagonal) und $\text{o-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ (orthorhombisch) (siehe Abb. 5.43 b) und c)) findet [27]. Auch diese beiden Phasen zeichnen sich durch eine Stapelfolge von ebenen und gewellten Schichten aus.

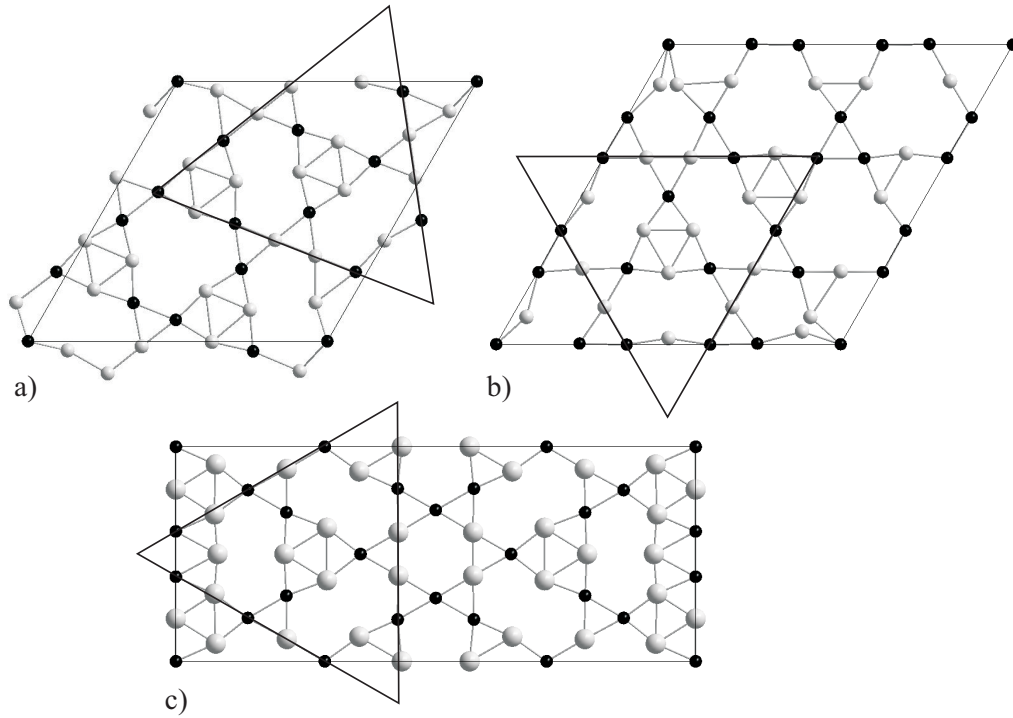


Abb. 5.43: Das den drei Phasen gemeinsame Strukturmotiv ist durch ein Dreieck gekennzeichnet. a) $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ (001) $z = 0.05$, b) Al_4Mn (001) $z = 0.25$, c) $\text{o-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ (100) $z = 0.5$.

6 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zu Phasendiagrammen und Kristallisationsbedingungen konzentrierten sich im Rahmen dieser Arbeit auf die Systeme Al-Cr-Fe, Al-Cr-Ni und Al-Fe-Ni. Der für die Züchtung relevante Al-reiche Teil der ternären Phasendiagramme wurde studiert und die Einkristallzüchtung nach der CZOCHRALSKI-Methode erreicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Al-reichen Phasen Al_4Cr , $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$, $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4$, $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ und $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ gezüchtet und charakterisiert. Die Al-reichen Phasen im System Al-Cr-Ni wurden im Rahmen einer Diplomarbeit untersucht [71].

Die Kristallzüchtung der Cr-haltigen Phasen erwies sich als wesentlich schwieriger, als nach Erfahrungen mit vergleichbaren Systemen erwartet werden konnte. Die sehr große Sauerstoffaffinität dieser Materialien bereitete in den verschiedenen Stadien der Synthese und Kristallzüchtung große Probleme. Alle eingesetzten Materialien, wie Keimkristall und synthetisierte Quellen, waren zu Beginn mit einem stabilen Oxidfilm überzogen, der unter in-situ Bedingungen beseitigt werden musste. Dafür wurden Präparationsvorschriften erarbeitet, deren Anwendung schließlich die CZOCHRALSKI-Züchtung großer Einkristalle der Cr-haltigen Phasen erlaubte.

Durch die systematische Variation des Cr/Fe-Verhältnisses in der Zusammensetzung der Ausgangsschmelzen und die Untersuchung der jeweils mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht stehenden festen Phasen bezüglich Zusammensetzung und Struktur, war es möglich, den Al-reichen Teil des aus der Literatur [4] bekannten isothermen Schnitts des Phasendiagramms Al-Cr-Fe zu modifizieren. So zerfällt das Existenzgebiet der Phase $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$, welche nach [4] eine ternäre Erweiterung der binären Phase Al_4Cr ist, in vier Gebiete strukturell unterschiedlicher Phasen. Die binäre Phase Al_4Cr kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ [15] und kann maximal 1 at.% Fe in der Struktur lösen ($\mu\text{-Al}_4(\text{Cr,Fe})$). Fe-reichere Legierungen kristallisieren dagegen in der Raumgruppe $Cmcm$ [16] (2 at.% Fe) bzw. $Immm$ [27] (ab 3 at.% Fe) und werden als ε - bzw. o- $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ bezeichnet. Die Struktur der Kristalle nahe der maximalen Fe-Löslichkeit von ca. 7 at.% wurde im Rahmen dieser Arbeit in der Raumgruppe $R\bar{3}$ gelöst und wird als H- $\text{Al}_4(\text{Cr,Fe})$ -Phase bezeichnet. Die Struktur der binären Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ und ihrer ternären Erweiterungen $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4$ und $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ wird in der Literatur als monoklin ($C2/m$) beschrieben ([32], [4], [33]), was die Röntgenbeugungsexperimente bestätigten. Die im System Al-Cr-Ni gezüchteten Kristalle sind abhängig von ihrem jeweiligen Ni-Gehalt isostrukturell zu den entsprechenden Phasen im System Al-Cr-Fe.

In der binären Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ und ihren ternären Erweiterungen $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Cr})_4$ und $\text{Al}_{13}(\text{Fe,Ni})_4$ zeigten sich im letzten Drittel der nach dem CZOCHRALSKI-Verfahren gezüchteten Kristalle Lösungsmiteinschlüsse, die auch durch eine Reduzierung der Wachstumsgeschwindigkeit von 0.1 mm/h auf 0.05 mm/h nicht verhindert werden konnten. Dies ist auf die vergleichsweise schlechte Löslichkeit von $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ in der Al-reichen Lösung bei $T \approx 1000^\circ\text{C}$ zurückzuführen. Bei der Züchtung reicht der Materialtransport nicht aus, um das vor der Phasengrenze angereicherte Aluminium abzutransportieren. Der Züchtungs-

beginn bei höheren Temperaturen ist zur Lösung dieses Problems ein vielversprechender Ansatz, wie bei der Züchtung der binären Phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ bereits gezeigt werden konnte [85].

An den Kristallen der Al-reichen Phasen im System Al-Cr-Fe auftretende Facetten am Kristallmantel, die bereits zu Beginn der Züchtung ein Urteil erlauben, ob der Kristall einkristallin wächst oder nicht, konnten mit Hilfe eines Reflexionsgoniometers vermessen und indiziert werden. Die Deutlichkeit der Facettenbildung und ihre Orientierung hängt von der Ziehrichtung ab. Da sich bei der Züchtung aus einer Al-reichen Lösung im Verlauf der Züchtung die Liquidustemperatur ständig verringert, kann die ausgeprägte Facettierung am Ende eines Kristalls der Phase $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Cr})_4$ möglicherweise auf einen Übergang von atomar rauhem in atomar glattes Wachstum zurückgeführt werden.

Die Kristalle der Phase $\text{o-Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$ zeigten trotz der sehr geringen Ziehgeschwindigkeiten im Bereich von 0.05 mm/h bis 0.15 mm/h und einem annähernd rotationssymmetrischen Temperaturprofil eine ausgeprägte Wachstumsanisotropie, die sich in deutlich ovalen Querschnitten bemerkbar machte. Diese Wachstumsanisotropie zeigte sich auch bereits bei der Züchtung dekagonaler Quasikristalle im System Al-Co-Ni, welche parallel der quasiperiodischen Richtungen auf ein kinetisch gehemmtes Wachstum zurückgeführt wurde [81]. Die Frage, ob die Quasiperiodizität, d.h. die fehlende Periodizität, oder die lokale Atomanordnung für das langsamere Wachstum parallel der quasiperiodischen Richtungen verantwortlich ist, blieb offen. $\text{o-Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$ wird auch als Approximant des dekagonalen Quasikristalls im gleichen System bezeichnet. Die Struktur dieser Phase zeichnet sich entlang \vec{a} durch eine Stapelfolge von gewellten und ebenen Schichten aus. Die gleiche Stapelfolge findet sich in der periodischen Richtung in dekagonalen Quasikristallen. Da sich auch in der periodischen Phase die größte Wachstumsgeschwindigkeit parallel der Stapelrichtung zeigte, liegt der Schluss nahe, dass nicht die Quasiperiodizität sondern die lokale Atomanordnung für das kinetisch gehemmte Wachstum verantwortlich ist.

Zur Charakterisierung der züchtungsbedingten Realstruktur wurden Kristalle der orthorhombischen Phase $\text{o-Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$ mit Hilfe der LANG-Röntgentopographie untersucht. Die untersuchten Kristallscheiben waren senkrecht bzw. parallel zur Wachstumsrichtung orientiert. Wegen der unterschiedlichen Vertikal- und Horizontaldivergenz der benutzten Messanordnung wurden jeweils zwei Aufnahmen angefertigt und dafür Reflexe von Netzebenen benutzt, deren Flächennormalen senkrecht aufeinander stehen. Deutlich sichtbar sind in den Topogrammen Kristallbereiche, deren Verkipfung größer ist als die Divergenz der Strahlung, und die aus diesem Grund nicht zur Abbildung auf dem Film kommen. Dennoch zeigten die untersuchten Proben eine relativ hohe strukturelle Perfektion, da es möglich war, die gesamte Kristallscheibe abzubilden. Deswegen kann man davon ausgehen, dass die Verkipfungen im Kristall geringer sind als die vertikale Divergenz der Strahlung ($< 1^\circ$). Die Struktur von $\text{o-Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$ wurde mittels Röntgen- und erstmals auch mittels Neutronenbeugung untersucht, um die Besetzung der Übergangsmetall-Atompositionen eindeutig zu bestimmen. In dem aus der Literatur [27] bekannten Strukturmodell wurde nicht zwischen Cr und Fe unterschieden, da dies mit Röntgenstrahlen nicht möglich ist. Aus beiden Messungen lassen sich die Cr- und Fe-Atome eindeutig verschiedenen Positionen in der Struktur zuordnen. Cr besetzt die Positionen in der Struktur fast zu 100 %, während die Positionen, die durch Fe eingenommen werden, nicht voll besetzt sind. Zusätzliche Reflexe und diffuse Streuung bei $k = \frac{n}{2}$ ($n = \text{ungerade}$) parallel l verdoppeln die Gitterkonstante b und deuten auf lokale Defekte senkrecht zum Gittervektor \vec{c} hin. Eine detaillierte Analy-

se der Überstrukturreflexe und der diffusen Streuung parallel l konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, soll aber weiter verfolgt werden.

Die Struktur der in der Literatur [80] als $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ bezeichneten Phase konnte im Rahmen dieser Arbeit in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $a = 17.7228(3) \text{ \AA}$ und $c = 80.681(2) \text{ \AA}$ gelöst werden. Es wurden insgesamt 83 unabhängige Atompositionen (63 Al und 20 Cr bzw. Fe) gefunden. Die Elementarzelle beinhaltet 1388.84 Atome. Bei der Verfeinerung wurde nicht zwischen Fe und Cr unterschieden, da es sich um ein Röntgeneinkristallbeugungsexperiment handelte. Die Struktur zeichnet sich durch eine Stapelfolge ebener und gewellter Schichten entlang \vec{c} aus. Innerhalb der ebenen Schichten zeigen sich typische Strukturelemente, wie sie auch in anderen intermetallischen Phasen wie z.B. Al_4Mn oder $\text{o-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ zu finden sind.

Die Untersuchungen zur Struktur der existierenden Phasen in Cr-haltigen Al-reichen Legierungen und ihre Einkristallzüchtung sind die Grundlage für experimentelle Studien zur Korrosionsbeständigkeit derartiger Legierungssysteme. Auf der Basis der im Rahmen dieser Arbeit gezüchteten Proben konnte inzwischen bereits gezeigt werden, dass auf der Oberfläche dieser Phase gebildete Oxidschichten in einem großen pH-Bereich ($\text{pH} = 0 - 14$) und damit sogar unter Bedingungen, die für herkömmliche Stähle ($\text{FeCr}_{17.5}$) schädlich sind, stabil sind [98]. Weitere Untersuchungen der Korrosionsbedingungen in Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur an unterschiedlich orientierten Proben sind Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten.

Literaturverzeichnis

- [1] Dubois, J.-M.; Urban, K. ; Schlapbach, L.: *European Network of Excellence: Complex Metallic Alloys*. Projektskizze für 6. EU-Rahmenprogramm, unter Vertragsnummer NMP3-CT-2005-500140 (2003).
- [2] Zhang, B.; Gramlich, V.; Steurer, W.: $Al_{13-x}(Co_{1-x}Ni_y)_4$, a new approximant of the decagonal quasicrystal in the Al-Co-Ni system. *Z. Krist.* **210** (1995) 498-503.
- [3] Schmutz, P.: *Electrochemical Reactivity, Aqueous Oxidation and Corrosion Mechanisms of $Al_4(Cr,Fe)$ and related complex metallic alloys (CMA)*. Projektantrag EMPA (2008).
- [4] Palm, M.: *The Al-Cr-Fe system - Phases and phase equilibria in the Al-rich corner*. *J. Alloys Comp.* **252** (1997) 192-200.
- [5] Okamoto, H.: *Al-Cr (Aluminum-Chromium)*. *J. Phase Equilibria Diff.* **29** (2008) 112-113.
- [6] Köster, W.; Wachtel, E.; Grube, K.: *Aufbau und magnetische Eigenschaften der Aluminium-Chrom-Legierungen*. *Z. Metallkde.* **54** (1963) 393-401.
- [7] Mahdoui, K.; Gachon, J.-C.: *Thermodynamic Investigation of the Aluminium-Chromium System*. *J. Phase Equilibria* **21** (2000) 157-166.
- [8] Grushko, B.; Kowalska-Strzęciwilk, E.; Przepiórzyński, B.; Surowiec, M.: *Investigation of the Al-Cr γ -range*. *J. Alloys Comp.* **402** (2005) 98-104.
- [9] Grushko, B.; Przepiórzyński, B.; Pavlyuchkov, D.: *On the constitution of the high-Al region of the Al-Cr alloy system*. *J. Alloys Comp.* **454** (2008) 214-220.
- [10] Wen, K.Y.; Chen, Y.L.; Kuo, K.H.: *Crystallographic Relationships of the Al_4Cr Crystalline and Quasicrystalline Phases*. *Mett. Trans.* **A23** (1992) 2437-2445.
- [11] Shoemaker, C.B.; Keszler, D.A.; Shoemaker, D.P.: *Structure of $\mu - MnAl_4$ with Composition Close to that of Quasicrystal Phases*. *Acta Cryst.* **B45** (1989) 13-20.
- [12] Bendersky, L.A.; Roth, R.S.; Ramon J.T.; Shechtman, D.: *Crystallographic Characterization of Some Intermetallic Compounds in the Al-Cr System*. *Mett. Trans.* **A22** (1991) 5-10.
- [13] Audier, M.; Durand-Charre, M.; Laclau, E.; Klein, H.: *Phase equilibria in the Al-Cr system*. *J. Alloys Comp.* **220** (1995) 225-230.
- [14] Grushko, B.; Przepiórzyński, B.; Kowalska-Strzęciwilk, E.; Surowiec, M.: *New phase in the high-Al region of Al-Cr*. *J. Alloys Comp.* **420** (2006) L1-L4.

- [15] Cao, B.B.; Kuo, K.H.: *Crystal structure of the monoclinic η -Al₁₁Cr₂*. J. Alloys Comp. **458** (2008) 238-247.
- [16] Li, X.Z.; Sugiyama, K.; Hiraga, K.; Sato, A.; Yamamoto, A.; Sui, H.X.; Kuo, K.H.: *Crystal structure of the orthorhombic ε -Al₄Cr*. Z. Krist. **212** (1997) 628-633.
- [17] Grushko, B.; Kowalski, W.; Pavlyuchkov, D.; Przepiórzyński, B.; Surowiec, M.: *A contribution to the Al-Cr-Ni phase diagram*. J. Alloys Comp. **460** (2008) 299-304.
- [18] Ohnishi, T.; Nakatani, Y.; Okabayashi, K.: *Crystal Structures of Intermetallic θ , η and ε Phases in Al-Cr System*. Bull. Univ. Osaka Perfect. **24** (1975) 183-191.
- [19] Cooper, M.J.: *The Structure of the Intermetallic Phase θ (Cr-Al)*. Acta Cryst. **13** (1960) 257-263.
- [20] Brown, P.J.: *The Structure of the Intermetallic Phase α' (VAl)*. Acta Cryst. **12** (1959) 995-1002.
- [21] He, Z.B.; Zou, B.S.; Kuo, K.H.: *The monoclinic Al₄₅Cr₇ revisited*. J. Alloys Comp. **417** (2006) L4-L8.
- [22] Sui, H.X.; Liao, X.Z.; Kuo, K.H.: *A non-Fibonacci type of orthorhombic decagonal approximant*. Phil. Mag. Lett. **71** (1995) 139-145.
- [23] Sui, H.X.; Liao, X.Z.; Kuo, K.H.; Zou X.; Hovmöller, S.: *Structural Model of the Orthorhombic Non-Fibonacci Approximant in the Al₁₂Fe₂Cr Alloy*. Acta Cryst. **B53** (1997) 587-595.
- [24] Liao, X.Z.; Sui, H.X.; Kuo, K.H.: *A new monoclinic approximant of the decagonal quasicrystal in Al-Co-Cu-W and Al-Fe-Cr alloys*. Phil. Mag. **A78** (1998) 143-156.
- [25] Sui, H.X.; Li, X.Z.; Kuo, K.H.: *Hexagonal Al₈₁Fe₈Cr₁₁ with $a = 4.00$ nm and $c = 1.24$ nm*. Phil. Mag. Lett. **79** (1999) 181-185.
- [26] Mo, Z.M.; Zhou, H.Y.; Kuo, K.H.: *Structure of ν -Al_{80.61}Cr_{10.71}Fe_{8.68}, a giant hexagonal approximant of a quasicrystal determined by a combination of electron microscopy and X-ray diffraction*. Acta Cryst. **B56** (2000) 392-401.
- [27] Deng, D.W.; Mo, Z.M.; Kuo, K.H.: *Crystal structure of the orthorhombic Al₄(Cr,Fe) approximant of the Al-Cr-Fe decagonal quasicrystal*. J.Phys.: Condens. Matter **16** (2004) 2283-2296.
- [28] Sato, A.; Yamamoto, A.; Li, X.Z.; Hiraga, K.; Haibach, T.; Steurer, W.: *A New Hexagonal κ Phase of Al-Cr-Ni*. Acta Cryst. **C53** (1997) 1531-1533.
- [29] Demange, V.; Wu, J.S.; Brien, V.; Machizaud, F.; Dubois, J.M.: *New approximant phases in Al-Cr-Fe*. Mat. Sci. Eng. **294-296** (2000) 79-81.
- [30] Kattner, U.R.: *Al-Fe (Aluminum-Iron)*. in: Binary Alloy Phase Diagrams, edited by T.B. Massalski, Vol.1, 2nd Ed., ASM International, Materials Park, OH (1990) 147.

- [31] Black, P.J.: *The structure of FeAl₃. I.* Acta Cryst. **8** (1955) 43-48.
- [32] Grin, J.; Burkhardt, U.; Ellner, M.; Peters, K.: *Refinement of the Fe₄Al₁₃ Structure and its Relationship to the Quasihomological Homeotypical Structures.* Z. Krist. **209** (1994) 479-487.
- [33] Khaidar, M.; Allibert, C.H.; Driole, J.: *Phase Equilibria of the Ni-Fe-Al System for Al-Content above 50 at.% and Crystal Structures of some Ternary Phases.* Z. Metallkd. **73** (1982) 433-438.
- [34] Zhang, L.; Dua, Y.; Xua, H.; Tang, C.; Chena, H.; Zhang, W.: *Phase equilibria of the Al-Fe-Ni system at 850°C and 627°C.* J. Alloys Comp. **454** (2008) 129-135.
- [35] Raghavan, V.: *Al-Cr-Ni (Aluminum-Chromium-Nickel).* J. Phase Equilibria Diff. **27** (2006) 381-388.
- [36] Rosell-Laclau, E.; Durand-Charre, M.; Audier, M.: *Liquid-solid equilibria in the aluminium-rich corner of the Al-Cr-Ni system.* J. Alloys Comp. **233** (1996) 246-263.
- [37] Weitzer, F.; Xiong, W.; Krendelsberger, N.; Liu, S.; Du, Y.; Schuster, J.: *Reaction Scheme and Liquidus Surface in the Al-Rich Section of the Al-Cr-Ni System.* Mett. Mat. Trans. **A39** (2008) 2363-2369.
- [38] Marsh, R.E.: *Concerning the κ Phase of Al-Cr-Ni.* Acta Cryst. **B54** (1998) 925-926.
- [39] Deng, D.W.; Kuo, K.H.: *Crystal structure of the b.c.o. Al₄(Cr,Ni) decagonal approximant.* J. Alloys Comp. **342** (2002) 101-104.
- [40] Tsai, A.P.; Inoue, A.; Masumoto, T.: *Stable decagonal Al-Co-Ni and Al-Co-Cu Quasicrystals.* Mater. Trans. JIM **30** (1989) 463-473.
- [41] Gödecke, T.; Ellner, M.: *Phase Equilibria in the Aluminium-rich Portion of the Binary System Co-Al and the Cobalt/Aluminium-rich Portion of the Ternary System Co-Ni-Al.* Z. Metallkd. **87** (1996) 854-864.
- [42] Boström, M.; Rosner, H.; Prots, Yu.; Burkhardt, U.; Grin, Yu.: *The Co₂Al₉ Structure Type Revisited.* Z. Anorg. Allg. Chem. **631** (2005) 534-541.
- [43] Grin, J.; Burkhardt, U.; Ellner, M.; Peters, K.: *Crystal structure of orthorhombic Co₄Al₁₃.* J. Alloys Comp. **206** (1994) 243-247.
- [44] Hudd, R.C.; Taylor, W.: *The Structure of Co₄Al₁₃.* Acta Cryst. **15** (1962) 441-442.
- [45] Edshammar, L.-E.: *The Crystal Structure of Os₄Al₁₃.* Acta Chem. Scand. **18** (1964) 2294-2302.
- [46] Kossel, W.: *Zur Theorie des Kristallwachstums.* Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Klasse (1927) 135-143.
- [47] Stranski, I.N.: *Zur Theorie des Kristallwachstums.* Z. phys. Chem. **136** (1928) 259 ff.

LITERATURVERZEICHNIS

- [48] Jackson, K.A.: *Interface Structure*. In Doremus, R.H.; Roberts, B.W.; Turnbull, D. (Eds.): *Growth and Perfection of Crystals*. Wiley, New York (1958) 319-324.
- [49] Wilson, H.A.: *On the velocity of solidification and viscosity of supercooled liquids*. Phil. Mag. **50** (1900) 238-250.
- [50] Frenkel, J.: *Note on a relation between the speed of crystallization and viscosity*. Phys. Z. Sowjetunion **1** (1932) 498-500.
- [51] Volmer, E.; Estermann, I.: *Über den Mechanismus der Molekülabscheidung an Kristallen*. Z. Phys. **7** (1921) 13-17.
- [52] Frank, F.C.: *The influence of dislocations on crystal growth*. Disc. Faraday Soc. **5** (1949) 48-54.
- [53] Burton, W.K.; Cabrera, N.; Frank, F.C.: *The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces*. Philos. Trans. Royal Soc. A**243** (1951) 299-358.
- [54] Gibbs, J.W.: *Collected Works*; New York: Longmans, Green and Co.; **1** (1928) 320.
- [55] Wulff, G.: *Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung von Krystallflächen*. Z. Krist. **34** (1901) 449-530.
- [56] Hartmann, P.; Perdock, W.G.: *On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals. I, II, III*. Acta Cryst. **8** (1955) 49-52, 521-529.
- [57] Burton, J.A.; Prim, R.C.; Slichter, W.P.: *The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt*. Part I. Theoretical. J. Chem. Phys. **21** (1953) 1987-1991.
- [58] Rosenberger, F. E.: *Fundamentals of Crystal Growth I. Macroscopic Equilibrium and Transport Concepts*. Springer Verlag. Berlin-Heidelberg (1979) 224.
- [59] Tiller, W.A.: *Alloy Crystal Growth*. In Doremus, R.H.; Roberts, B.W.; Turnbull, D. (Eds.): *Growth and Perfection of Crystals*. Wiley, New York (1958) 332-341.
- [60] Jackson, K.A.: *Kinetic Processes. Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim (2004) 111 ff.
- [61] Smakula, A.: *Einkristalle, Wachstum, Herstellung und Anwendung*; Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1961) 3.
- [62] Bohm, J.: *Realstruktur von Kristallen*. Stuttgart: Schweizerbart. (1995) S.112 ff.
- [63] Scheil, E.: *Bemerkungen zur Schichtkristallbildung*. Z. Metallkd. **34** (1942) 70-72.
- [64] Tiller, W.A.: *The Science of Crystallization. Macroscopic Phenomena and Defect Generation*. Cambridge University Press. Cambridge (1991) 118 ff.
- [65] Tiller, W.A.; Jackson, K.A.; Rutter, J.W.; Chalmers, B.: *The redistribution of solute atoms during the solidification of metals*. Acta metallurg. **1** (1953) 428-437.
- [66] Rosenberger, F. E.: *Fundamentals of Crystal Growth I. Macroscopic Equilibrium and Transport Concepts*. Springer Verlag. Berlin-Heidelberg (1979) 158.

- [67] Rosenberger, F. E.: *Fundamentals of Crystal Growth I. Macroscopic Equilibrium and Transport Concepts*. Springer Verlag. Berlin-Heidelberg (1979) 168.
- [68] Bridgman, P.W.: *Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin*. Proc. Amer. Acad. of Arts and Sci. **60** (1925) 303-383.
- [69] Stockbarger, D.C.: *The production of large single crystals of lithium fluoride*. Rev. Sci. Instrum. **7** (1936) 133-136.
- [70] Kakaveshka, A.: *Untersuchung der Kristallisationsfolge einer metallischen Legierung*. Bachelorarbeit am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der LMU München (2008).
- [71] Köhn, M.: *Czochralski-Züchtung von $Al_4(Cr,Ni)$ aus Al-reicher Schmelze*. Diplomarbeit am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der LMU München (2008).
- [72] Honig, R.E.: *Vapor pressure data for the elements*. in: The Characterization of High-Temperature Vapors, ed. J.L. Margrave, Wiley and Sons, New York, (1967) zitiert in Rosenberger, F. E.: *Fundamentals of Crystal Growth I. Macroscopic Equilibrium and Transport Concepts*. Springer Verlag. Berlin-Heidelberg (1979) 71.
- [73] Czochralski, J.: *Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle*. Z. Phys. Chem. **92** (1918) 219-221.
- [74] Wilke, K.-Th.: *Kristallzüchtung*. Neu verf. u. hrsg. von Joachim Böhm. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 2.Aufl. (1988) 679 ff.
- [75] Scheel, H.J.: *Accelerated crucible rotation: a novel stirring technique in high-temperature solution growth*. J. Cryst. Growth **13/14** (1972) 560-565.
- [76] Rietveld, H.M.: *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*. J. appl. cryst. **2** (1969) 65-71.
- [77] Rodríguez-Carvajal, J.: *An Introduction to the Program Fullprof 2000*; Version July 2001, Fullprof Manual.
- [78] LeBail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J.L.: *Ab-initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction*. Mater. Res. Bull. **23** (1988) 447-452.
- [79] Pavlyuchkov, D.V. , Przepiórzyński, B. , Grushko, B. , Velikanova, T.Ya.: *Hexagonal phase in Al-Cr-Fe system*. Metallofizika i Noveishie Tekhnologii **30** (2008) 1423-1428.
- [80] Pavlyuchkov, D.; Bauer, B.; Kowalski, W.; Surowiec, M.; Grushko, B.: *On the constitution of $Al_4(Cr,Fe)$* . Intermetallics **18** (2010) 22-26.
- [81] Meisterernst, G.: *Experimente zur Wachstumskinetik dekadonaler Quasikristalle*. Dissertation am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der LMU München (2006).

- [82] Dolinšek, J.; Jeglič, P.; Komelj, M.; Vrtnik, S.; Smontara, Ana; Smiljanič, I.; Bilušić, A.; Ivkov, J.; Stanić, D.; Zijlstra, E.S.; Bauer, Birgitta; Gille, P.: *Origin of anisotropic nonmetallic transport in the $Al_{80}Cr_{15}Fe_5$ decagonal approximant*. Phys. Rev. **B76** (2007) 1-13.
- [83] Dolinšek, J.; Vrtnik, S.; Smontara, A.; Jagodič, M.; Jagličić, Z; Bauer, B.; Gille, P.: *Anisotropic electrical, magnetic and thermal transport properties of the $Al_{80}Cr_{15}Fe_5$ decagonal approximant*. Phil. Mag. **88** (2008) 2145-2153.
- [84] Gille, P.; Bauer, B.: *Single crystal growth of $Al_{13}Co_4$ and $Al_{13}Fe_4$ from Al-rich solutions by the Czochralski method*. Cryst. Res. Technol. **43** (2008) 1161-1167.
- [85] Hahne, M.; Armbrüster, M.; Bauer, B.; Grin, Yu.; Gille, P.: *Hoch-Temperatur-Lösungszüchtung von $Al_{13}Fe_4$ und $Al_{13}Co_4$ nach dem Czochralski-Verfahren*. Poster-präsentation, Deutsche Kristallzüchtungstagung vom 03.03.2010-07.03.2010 in Freiburg.
- [86] Bohm, J.: *Realstruktur von Kristallen*. Stuttgart: Schweizerbart (1995) S.145 ff.
- [87] Raghothamachar, B.; Dhanaraj, G.; Bai, J.; Dudley, M.: *Defect Analysis in Crystals Using X-ray Topography*. Microsc. Res. Techn. **69** (2006) 343-358.
- [88] Lang, A.R.: *The projection topograph: a new method in X-ray diffraction microradiography*. Acta Cryst. **12** (1959) 249-250.
- [89] Lindegaard-Andersen A.; Christiansen, G.; Zsoldos, L.: *On the Geometrical Conditions for Recording X-ray Topographs of Large Crystal Slices*. J. Appl. Cryst. **13** (1980) 1-6.
- [90] Bauer, B.: *Röntgentopographische Charakterisierung von dekalagonalen Quasikristallen*. Diplomarbeit am Department für Geo- und Umweltwissenschaften der LMU München (2004).
- [91] Sheldrick, G.M.: *A short history of SHELX*. Acta Cryst. **A64** (2008) 112-122.
- [92] Massa, W.: *Kristallstrukturbestimmung*. Teubner Studienbücher, Chemie, 2. überarbeitete Auflage, Stuttgart (1996) 185 ff.
- [93] Pedersen, B.; Frey, F.; Scherer, W.; Gille, P.; Meisterernst, G.: *The new single crystal diffractometer RESI at FRM-II*. Physica **B385-386** (2006) 1046-1048.
- [94] Duisenberg, A.J.M.; Kroon-Batenburg, L.M.J.; Schreurs, A.M.M.: *An intensity evaluation method: EVAL-14*. J. Appl. Cryst. **36** (2003) 220-229.
- [95] Petříček, V; Dušek, M.: *Jana2000 Crystallographic computing system*. Institute of Physics Academy of Science of the Czech Republic. User manual. Eds. Dušek, M.; Petříček, V; Fejfarová, K.; Palatinus, L. Praha (2003).
- [96] Palatinus, L.: *Ab initio determination of incommensurately modulated structures by charge flipping in superspace*. Acta Cryst. **A60** (2004) 604-610.

- [97] Oszlányi, G.; Sütő, A.: *Ab initio structure solution by charge flipping*. Acta Cryst. **A60** (2004) 134-141.
- [98] Beni, A.; Schmutz, P.: *New Complex Metallic Alloys for Industrial Application: Tribological, Adhesion and Oxidation Resistance Properties*. Vortrag, Aperiodic 2009 vom 13.09.2009-18.09.2009 in Liverpool.

A Strukturmodell der Phase o-Al₄(Cr,Fe) nach [27]

Atom	x	y	z	ADP	sof
Al(1)	0.0	0.3851(4)	0.1473(4)	0.0099(4)	1
Al(2)	0.0	0.3963(8)	0.2866(6)	0.0075(3)	1
Al(3)	0.0	0.0	0.2911(1)	0.0123(5)	1
Al(4)	0.0	0.5	0.0652(1)	0.0118(5)	1
Al(5)/TM	0.0	0.1010(1)	0.0719(8)	0.0283(4)	0.75/0.25
Al(6)	0.1915(6)	0.5000	0.1749(1)	0.0142(4)	1
Al(7)	0.1911(7)	0.3079(5)	0.3088(6)	0.0140(3)	1
Al(8)	0.1136(7)	0.3135(7)	0.2207(2)	0.0125(3)	1
Al(9)	0.1850(0)	0.0	0.0917(5)	0.0225(5)	1
Al(10)	0.1173(9)	0.5	0.3507(4)	0.0194(4)	1
Al(11)	0.1130(6)	0.3844(8)	0.0	0.0125(4)	1
Al(12)	0.0	0.1224(7)	0.2095(1)	0.0124(4)	1
Al(13)	0.0	0.3011(4)	0.5	0.0313(8)	1
Al(14)	0.1808(5)	0.1198(0)	0.2633(6)	0.0115(3)	1
Al(15)/TM	0.1788(6)	0.0	0.1820(7)	0.0342(4)	0.75/0.25
Al(16)	0.3104(5)	0.1127(4)	0.4072(9)	0.0156(3)	1
Al(17)	0.1199(9)	0.1145(7)	0.3523(3)	0.0161(3)	1
Al(18)	0.3847(3)	0.3047(5)	0.3639(7)	0.0166(3)	1
Al(19)	0.1286(5)	0.4013(1)	0.4276(5)	0.0208(6)	0.50
Al(20)	0.3162(6)	0.0898(5)	0.0213(8)	0.0123(5)	0.50
Al(21)	0.1869(2)	0.0	0.4744(4)	0.0110(7)	0.50
Al(22)	0.1824(1)	0.1849(9)	0.4796(7)	0.0097(5)	0.50
Al(23)	0.1161(3)	0.1870(0)	0.4332(0)	0.0133(5)	0.50
Al(24)	0.1154(3)	0.0	0.4358(1)	0.0167(8)	0.50
Al(25)	0.1835(7)	0.3013(6)	0.3965(8)	0.0291(5)	0.66
Al(26)	0.0	0.0	0.4198(0)	0.0159(2)	0.65
Al(27)	0.0	0.1848(2)	0.4257(3)	0.0266(7)	0.67
Al(28)	0.0	0.4175(2)	0.4233(1)	0.0285(7)	0.64
TM(1)	0.0	0.5	0.5	0.0245(4)	1
TM(2)	0.0	0.0	0.1448(2)	0.0239(3)	1
TM(3)	0.0	0.1941(3)	0.2874(3)	0.0252(2)	1
TM(4)	0.0	0.1057(4)	0.5	0.0236(3)	1
TM(5)	0.0	0.3051(3)	0.0733(1)	0.0305(2)	1
TM(6)	0.0	0.2980(4)	0.3615(7)	0.0237(3)	0.70
TM(7)	0.3271(5)	0.0	0.2363(2)	0.0247(2)	1
TM(8)	0.0	0.5	0.2134(3)	0.0184(3)	1
TM(9)	0.0	0.2048(0)	0.0	0.0173(5)	1
TM(10)	0.1742(3)	0.2018(1)	0.0460(2)	0.0266(2)	0.70
TM(11)	0.1139(7)	0.0	0.0	0.0180(5)	1

Tab. A.1: Aus der Literatur [27] bekanntes Strukturmodell der Phase o-Al₄(Cr,Fe), das als Startmodell für die Verfeinerungen der Röntgen- und Neutronendatenanalyse verwendet wurde.

B Anisotrope ADP der Phase H-Al₄(Cr,Fe)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al2	0.02779	0.01771	0.01209	-0.00415	-0.00078	0.01241
Al3	0.00867	0.01072	0.01055	0.00012	-0.00038	0.00486
Al4	0.01025	0.00898	0.00816	0.00025	-0.00095	0.00452
Al5	0.01114	0.00939	0.00930	-0.00112	-0.00154	0.00635
Al6	0.00659	0.00960	0.00861	0.00000	-0.00045	0.00342
Al7	0.00824	0.00793	0.00545	0.00084	0.00136	0.00290
Al8	0.00954	0.01040	0.00883	0.00017	-0.00001	0.00439
Al9	0.00880	0.00849	0.00639	-0.00115	-0.00151	0.00298
Al10	0.01076	0.00932	0.00785	-0.00047	-0.00018	0.00491
Al11	0.00919	0.01047	0.00735	0.00137	0.00043	0.00439
Al12	0.01047	0.00744	0.00722	0.00051	0.00137	0.00559
Al13	0.00700	0.00680	0.00638	-0.00010	-0.00054	0.00351
Al14	0.00488	0.00871	0.00907	0.00023	0.00023	0.00304
Al15	0.01055	0.01006	0.00937	0.00030	0.00093	0.00642
Al16	0.00912	0.00908	0.00826	0.00013	0.00026	0.00458
Al17	0.00867	0.00951	0.00865	0.00055	0.00034	0.00323
Al18	0.00934	0.00914	0.00946	-0.00005	0.00008	0.00448
Al19	0.00822	0.00966	0.00541	0.00030	-0.00136	0.00491
Al20	0.00550	0.00833	0.00933	0.00010	0.00004	0.00316
Al21	0.00930	0.00814	0.00945	-0.00056	-0.00048	0.00599
Al22	0.00882	0.00898	0.01493	-0.00023	0.00029	0.00428
Al23	0.00808	0.00955	0.00863	-0.00038	-0.00032	0.00451
Al24	0.01102	0.01078	0.00964	0.00040	0.00028	0.00525
Al25	0.00831	0.00994	0.00835	-0.00048	-0.00061	0.00496
Al26	0.00728	0.00728	0.00685	-0.00142	-0.00014	0.00406
Al27	0.00893	0.00783	0.01101	-0.00021	-0.00022	0.00530
Al28	0.00821	0.00846	0.00883	-0.00058	-0.00046	0.00452
Al29	0.00891	0.01122	0.00869	-0.00443	-0.00008	0.00451
Al30	0.01031	0.00851	0.00891	-0.00072	0.00112	0.00374
Al31	0.00948	0.00942	0.00719	0.00064	0.00021	0.00557
Al32	0.00930	0.01010	0.00831	-0.00120	-0.00051	0.00556
Al33	0.01452	0.01238	0.01268	0.00264	0.00494	0.00765
Al34	0.00937	0.00814	0.00796	-0.00075	-0.00079	0.00465
Al35	0.00816	0.00845	0.00938	-0.00029	-0.00011	0.00444
Al36	0.01255	0.01032	0.01104	0.00162	0.00174	0.00827
Al37	0.00827	0.00821	0.00943	-0.00001	0.00008	0.00449
Al38	0.00627	0.00575	0.00644	-0.00006	-0.00006	0.00326
Al39	0.00850	0.00938	0.00865	-0.00002	-0.00030	0.00429
Al40	0.00800	0.00800	0.01278	0.00000	0.00000	0.00400
Al41	0.00798	0.01249	0.00813	0.00109	0.00115	0.00674
Al42	0.01123	0.01377	0.03160	0.00434	0.00004	0.00223

Tab. B.1: Verfeinerte anisotrope Auslenkungsparameter (ADP) der Phase H-Al₄(Cr,Fe) aus der Röntgenbeugungsdatenanalyse.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al43	0.01040	0.01030	0.00928	0.00120	0.00070	0.00575
Al44	0.00793	0.00660	0.01092	0.00258	0.00136	0.00303
Al45	0.00983	0.01141	0.00549	0.00090	0.00219	0.00653
Al46	0.00955	0.00962	0.00832	0.00029	0.00019	0.00487
Al47	0.00871	0.00762	0.00594	-0.00217	-0.00084	0.00408
Al48	0.01170	0.01091	0.01162	-0.00015	0.00119	0.00607
Al49	0.00983	0.00753	0.00896	-0.00002	0.00204	0.00226
Al50	0.00726	0.01024	0.01096	0.00096	0.00250	0.00353
Al51	0.01072	0.01203	0.00709	-0.00008	-0.00163	0.00682
Al52	0.02066	0.01135	0.02393	0.00146	0.00233	0.00828
Al53	0.01241	0.01059	0.00869	-0.00030	0.00068	0.00541
Al54	0.01142	0.01088	0.00981	-0.00123	-0.00015	0.00407
Al55	0.01856	0.00962	0.01367	-0.00062	-0.00235	0.00580
Al56	0.00815	0.00819	0.01101	0.00073	0.00093	0.00388
Al57	0.01237	0.00761	0.01104	-0.00018	-0.00220	0.00253
Al58	0.01085	0.01584	0.01221	0.00557	0.00347	0.00743
Al59	0.00945	0.00697	0.00692	0.00088	-0.00073	0.00397
Al60	0.01892	0.01024	0.01268	0.00061	0.00458	0.00526
Al61	0.00870	0.00865	0.00852	-0.00016	-0.00012	0.00469
Al62	0.01944	0.01312	0.00720	0.00286	0.00305	0.01023
Al63	0.01276	0.01952	0.02091	-0.00692	-0.00493	0.00996
Al64	0.01414	0.01306	0.01612	0.00188	0.00828	0.00444
Fe2	0.00810	0.00795	0.00633	-0.00144	-0.00126	0.00493
Fe3	0.00886	0.00759	0.00547	0.00117	0.00127	0.00493
Fe4	0.00758	0.00615	0.00546	-0.00038	0.00015	0.00334
Fe5	0.00572	0.00756	0.00633	-0.00195	-0.00025	0.00324
Fe6	0.00719	0.00643	0.00753	0.00015	0.00040	0.00379
Fe7	0.00636	0.00787	0.00685	-0.00158	-0.00108	0.00404
Fe8	0.00590	0.00923	0.01239	0.00481	0.00181	0.00405
Fe9	0.01146	0.00861	0.00645	-0.00137	-0.00221	0.00708
Fe10	0.00606	0.00593	0.00782	0.00087	0.00019	0.00343
Fe11	0.00561	0.00561	0.00458	0.00000	0.00000	0.00280
Fe12	0.00589	0.00634	0.00640	0.00120	-0.00032	0.00291
Fe13	0.00905	0.00539	0.00955	0.00029	-0.00357	0.00187
Fe14	0.00627	0.00538	0.00555	0.00005	0.00024	0.00253
Fe15	0.00474	0.00613	0.00491	0.00009	0.00013	0.00275
Fe16	0.03031	0.03031	0.00458	0.00000	0.00000	0.01516
Fe17	0.00639	0.00698	0.00613	0.00002	-0.00015	0.00372
F18A	0.01882	0.02178	0.02482	0.01409	0.01081	0.01595
F18B	0.11112	0.08236	0.01229	0.00877	0.01136	0.08398

Tab. B.2: Fortsetzung: Verfeinerte anisotrope Auslenkungsparameter (ADP) der Phase $H\text{-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ aus der Röntgenbeugungsdatenanalyse.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Al-reicher Teil des Phasendiagramms Al-Cr-Fe	4
2.2	Al-reicher Teil des Phasendiagramms Al-Cr	5
2.3	Al-reicher Teil des Phasendiagramms Al-Fe	8
2.4	Al-reicher Teil des Phasendiagramms Al-Fe-Ni	10
2.5	Al-reicher Teil des Phasendiagramms Al-Cr-Ni	11
2.6	Projektion der Liquidusfläche, System Al-Cr-Ni	12
2.7	Al-reicher Teil des Phasendiagramms Al-Co	14
2.8	Ausschnitt aus der Al-reichen Ecke des Phasendiagramms Al-Co-Ni bei 1050°C (nach [41]).	15
3.1	Änderung der Freien Enthalpie G in Abhängigkeit von der Temperatur . . .	17
3.2	Keimbildung: Homogene Keimbildung, kritischer Radius	18
3.3	Keimbildung: Heterogene Keimbildung	20
3.4	Keimbildung: Keimbildungsarbeit für homogene und heterogene Keimbil- dung und die korrespondierenden Keimbildungsgeschwindigkeiten	22
3.5	Kristallwachstum: KOSSEL-Kristall	23
3.6	Kristallwachstum: Atomare Oberflächenrauigkeit	25
3.7	Stofftransport: 1-dimensionales Konzentrationsprofil in einer Schmelze nahe der Phasengrenze	29
3.8	Wärmetransport: Temperaturverlauf bei der Kristallzüchtung aus der Schmel- ze	30
3.9	Realstruktur: Verteilungsfunktion der Normalerstarrung für einen Vertei- lungskoeffizienten $k < 1$	32
3.10	Realstruktur: Konstitutionelle Unterkühlung	33
4.1	Skizze eines binären Phasendiagramms	36
4.2	BRIDGMAN-Methode: Prinzipskizze	38
4.3	CZOCHRALSKI-Methode: Prinzipskizze	41
4.4	CZOCHRALSKI-Methode: Durchmesserbeeinflussung	42
4.5	CZOCHRALSKI-Methode: Verwendeter Keimhalter	44
4.6	CZOCHRALSKI-Methode: Züchtungsapparatur	45
4.7	CZOCHRALSKI-Methode: Korundspitze	48
4.8	CZOCHRALSKI-Methode: Züchtungsexperiment an Korundspitze	49
4.9	CZOCHRALSKI-Methode: Schmelzenoberfläche frei von Oxiden und mit Oxi- den bedeckt	50
4.10	CZOCHRALSKI-Methode: Kristalle der Phasen $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Ni})$ (Qx176), Al_4Cr (Qx195) und $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Fe})$ (Qx174)	51
4.11	CZOCHRALSKI-Methode: Kristalle der Phasen $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Ni})_4$ (Qx177), $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ Kristall (Qx192) und $\text{Al}_{13}(\text{Fe},\text{Cr})_4$ (Qx184)	52

5.1	Röntgenpulverdiffraktometrie: Untergrund, Einfluss der unterschiedlichen Probenhaltermaterialien	54
5.2	Al-Cr: BRIDGMAN-Kristall, Ergebnisse der Elektronenstrahlmikroanalyse . .	55
5.3	Al-Cr: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der normalerstarnten Legierung Al ₈₉ Cr ₁₁	56
5.4	Al-Cr: RIETVELD-Verfeinerung des Pulverdiagramms der Probe (a)	58
5.5	Al-Cr: RIETVELD-Verfeinerung des Pulverdiagramms der Probe (c)	59
5.6	Al-Cr: Vergleich der DTA-Aufheizkurven der normalerstarnten Legierung Al ₈₉ Cr ₁₁	60
5.7	Al-Cr-Fe: Polierter Halbbarren des BRIDGMAN-Experiments	62
5.8	Al-Cr-Fe: RIETVELD-Verfeinerung des Pulverdiagramms der Probe (a) . . .	63
5.9	Al-Cr-Fe: LEBAIL-Fit des Pulverdiagramms der Probe (b)	64
5.10	Al-Cr-Fe: Vergleich der DTA-Aufheizkurven der normalerstarnten Legierung Al ₈₇ Cr ₈ Fe ₅	65
5.11	Al-Cr-Fe: Vergleich des Pulverdiagramms der Probe (b) mit H-Phase	66
5.12	Fest-flüssig-Gleichgewichte im System Al-Cr-Fe	67
5.13	Polierte Scheibe des zweiphasigen Kristalls Qx160	69
5.14	Phasenanalyse: RIETVELD-Verfeinerung des Pulverdiagramms des Kristalls mit einer Zusammensetzung von Al _{78.7} Cr _{20.6} Fe _{0.7}	70
5.15	Phasenanalyse: RIETVELD-Verfeinerung des Pulverdiagramms des Kristalls mit einer Zusammensetzung von Al _{78.9} Cr _{19.3} Fe _{1.8}	71
5.16	Phasenanalyse: RIETVELD-Verfeinerung des Pulverdiagramms des Kristalls mit einer Zusammensetzung von Al _{78.8} Cr _{17.2} Fe _{4.0}	72
5.17	Phasenanalyse: RIETVELD-Verfeinerung des Pulverdiagramms des Kristalls mit einer Zusammensetzung von Al _{76.7} Cr _{0.5} Fe _{22.8}	73
5.18	Modifizierter Al-reicher Teil des Phasendiagramm von Al-Cr-Fe	75
5.19	Morphologie: Kristalle der Phasen Al ₄ (Cr,Ni) (Qx176), Al ₄ Cr (Qx195) und Al ₄ (Cr,Fe) (Qx174)	79
5.20	Morphologie: Kristall der binären Phase μ -Al ₄ Cr (Qx195)	80
5.21	Morphologie: Facetten an einem Kristall der Phase Al ₁₃ (Fe,Cr) ₄ (Qx184) . .	80
5.22	Morphologie: Facetten an Kristallen der Phase o-Al ₄ (Cr,Fe)	81
5.23	Morphologie: Querschnitte, Kristalle der Phase o-Al ₄ (Cr,Fe)	82
5.24	Segregation: Axiale und radiale Elementverteilung in einem Kristall der Phase o-Al ₄ (Cr,Fe) (Qx193)	84
5.25	Phasenübergang: Kristall gezüchtet aus einer Schmelze der Zusammensetzung Al ₈₈ Cr ₈ Fe ₄ (Qx193)	85
5.26	Phasenübergang zwischen o-Al ₄ (Cr,Fe) und H-Al ₄ (Cr,Fe)	85
5.27	Phasenübergang zwischen Al ₁₃ Co ₄ und Al ₉ Co ₂	86
5.28	Lösungsmiteinschlüsse im letzten Teil eines Kristalls der Phase Al ₁₃ (Fe,Cr) ₄	87
5.29	Röntgentopographie: Prinzipskizze der LANG-Technik	89
5.30	Röntgentopographie: Probenhalter	91
5.31	Röntgentopographie: (001)-orientierte Scheibe der Probe Qx164. Topogramme aufgenommen unter Verwendung der Reflexe 600 und 060	92
5.32	Röntgentopographie: (010)-orientierte Scheibe der Probe Qx169. Topogramme aufgenommen unter Verwendung des Reflexes 600	93
5.33	Röntgentopographie: Bild des Kristalls Qx169	93

5.34	Röntgentopographie: (010)-orientierte Scheibe der Probe Qx169. Topogramm aufgenommen unter Verwendung des Reflexes 0014	94
5.35	Röntgentopographie: (100)-orientierte Scheibe der Probe Qx193. Topogramm aufgenommen unter Verwendung der Reflexe 0014 und 060	94
5.36	Röntgentopographie: (001)-orientierte Scheibe der Probe Qx193. Topogramm aufgenommen unter Verwendung des Reflexes 600	95
5.37	Röntgentopographie: (001)-orientierte Scheibe der Probe Qx193. Topogramm aufgenommen unter Verwendung des Reflexes 060	95
5.38	Röntgentopographie: (001)-orientierte Scheibe der Probe Qx174. Topogramm aufgenommen unter Verwendung des Reflexes 800	96
5.39	Strukturanalyse mit Neutronen: Struktur von o-Al ₄ (Cr,Fe) projiziert parallel der <i>a</i> -Achse	104
5.40	Strukturanalyse mit Neutronen: Aus den Messdaten rekonstruierte Schicht 0 <i>kl</i>	105
5.41	Strukturlösung H-Al ₄ (Cr,Fe): ebene und gewellte Schicht	110
5.42	Strukturlösung H-Al ₄ (Cr,Fe): Stapelfolge der Schichten	110
5.43	Strukturlösung H-Al ₄ (Cr,Fe): Vergleich Struktur motive	111

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die in den Systemen Al-Cr, Al-Cr-Fe und Al-Fe auftretenden Phasen.	9
4.1	Zusammensetzung und Gesamtmasse der Ausgangsmaterialien für die BRIDGMAN-Experimente	39
4.2	Teilschritte des elementspezifischen, nasschemischen Ätzverfahrens	43
4.3	CZOCHRALSKI-Züchtungsexperimente mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Ausgangsschmelzen in den Systemen Al-Cr-Fe, Al-Fe-Ni, Al-Cr-Ni und den binären Randsystemen Al-Cr und Al-Fe.	47
5.1	Verfeinerte Gitterparameter und Gütekriterien der Probe Qx161(a).	58
5.2	Verfeinerte Gitterparameter und Gütekriterien der Probe Qx153(a).	63
5.3	Zusammensetzung der Ausgangsschmelze und der damit im Gleichgewicht stehenden festen Phase.	68
5.4	Verfeinerte Gitterparameter und Gütekriterien der Probe Qx174.	70
5.5	Verfeinerte Gitterparameter und Gütekriterien der Probe Qx165.	71
5.6	Verfeinerte Gitterparameter und Gütekriterien der Probe Qx193.	72
5.7	Gitterparameter aus den RIETVELD-Verfeinerungen der ternären Erweiterungen von binärem $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	74
5.8	Zusammensetzung der Ausgangsschmelze und der festen Phasen.	76
5.9	Vergleich der Gitterparameter der binären Phase $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ und der ternären Erweiterungen mit Eisen und Nickel.	77
5.10	Zusammensetzung der Ausgangsschmelze und der damit im Gleichgewicht stehenden festen Phase.	77
5.11	Zusammensetzung der Ausgangsschmelze und der damit im Gleichgewicht stehenden festen Phase.	78
5.12	Dicke der untersuchten Kristallscheiben.	91
5.13	Röntgeneinkristallbeugungsexperiment an einem Kristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{79.12}\text{Cr}_{17.76}\text{Fe}_{3.12}$	99
5.14	Atompositionen, isotrope atomare Auslenkungsparameter (ADP) und Besetzungsfaktoren (sof). TM bezeichnet die Positionen der Übergangsmetalle Cr/Fe.	100
5.15	Neutroneneinkristallbeugungsexperiment an einem Kristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{79.12}\text{Cr}_{17.76}\text{Fe}_{3.12}$	102
5.16	Atompositionen, isotrope atomare Auslenkungsparameter (ADP) und Besetzungsfaktoren (sof).	103
5.17	Röntgeneinkristallbeugungsexperiment an einem Kristall der Zusammensetzung $\text{Al}_{80.02}\text{Cr}_{13.35}\text{Fe}_{6.63}$	107

5.18	Verfeinerte Atompositionen, Besetzungsfaktoren (sof) und isotrope atomare Auslenkungsparameter (ADP) der Phase $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ aus der Röntgenbeugungsdatenanalyse.	108
5.19	Fortsetzung: Verfeinerte Atompositionen, Besetzungsfaktoren (sof) und isotrope atomare Auslenkungsparameter (ADP) der Phase $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ aus der Röntgenbeugungsdatenanalyse.	109
A.1	Aus der Literatur [27] bekanntes Strukturmodell der Phase $\text{o-Al}_4(\text{Cr,Fe})$, das als Startmodell für die Verfeinerungen der Röntgen- und Neutronendatenanalyse verwendet wurde.	125
B.1	Verfeinerte anisotrope Auslenkungsparameter (ADP) der Phase $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ aus der Röntgenbeugungsdatenanalyse.	127
B.2	Fortsetzung: Verfeinerte anisotrope Auslenkungsparameter (ADP) der Phase $\text{H-Al}_4(\text{Cr,Fe})$ aus der Röntgenbeugungsdatenanalyse.	128

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich als Erstes ganz besonders herzlich bei Herrn Professor Gille bedanken für die Möglichkeit, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen und für die hervorragende Betreuung während der gesamten Zeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei Frau PD Dr. S. Park für ihre Hilfe, ihre Geduld und die Zeit, die sie mir für die Einkristallmessung und die anschließende Strukturlösung der H-Phase geschenkt hat.

Herrn Dr. B. Pedersen danke ich für seine Betreuung während meiner Messzeit am Instrument RESI am FRM-II und für seine Hilfe mit der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse.

Frau Dr. S. Altmannshofer aus der Gruppe von Prof. Dr. Scherer an der Universität Augsburg möchte ich für die Durchführung der Einkristallmessung danken.

Herrn P. Dreier, Frau R. Enders und der gesamten Arbeitsgruppe Kristallzüchtung möchte ich für ihre Hilfe bei den Messungen an der Mikrosonde, für die Präparation der Proben und für ein angenehmes Arbeitsklima danken.

Bei den Mitarbeitern der elektronischen und mechanischen Werkstatt, besonders bei Herrn S. Männl, Herrn P. Dinglreiter, Herrn M. Häberle und Herrn D. Körner bedanke ich mich für ihre Hilfe und Unterstützung bei technischen Schwierigkeiten mit den Züchtungsapparaturen und der Röntgentopographie.

Dem Elitenetzwerk Bayern und dem EU NoE „Complex Metallic Alloys“, unter der Nr. NMP3-CT-2005-500140, danke ich für die finanzielle Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Zum Schluss möchte ich mich auch bei allen lieben Menschen aus meinem privaten Umfeld bedanken, ganz besonders bei meinen Eltern und meiner Schwester, die mich immer unterstützt, motiviert und an mich geglaubt haben.

Und dem liebsten von allen, dir Götz, danke ich dafür, dass du immer für mich da bist.

Lebenslauf

Name	Birgitta Bauer
Wohnort	Camerloherstr. 50a, 80686 München
Geburtsdatum	18.10.1979
Geburtsort	München

Schulbildung

1986 - 1990	Grundschule am Gernerplatz, Puchheim
1990 - 1996	Viscardi - Gymnasium, Buchenau
1996 - 1997	Ephrata - High - School, Ephrata, Pennsylvania
1997 - 1999	Viscardi - Gymnasium, Buchenau, Abschluss: Abitur

Hochschulstudium

1999 - 2004	Studium der Mineralogie, Kernfach: Kristallographie, LMU München
2004	Diplom, Thema der Diplomarbeit: „Röntgentopographische Charakterisierung von dekadonalen Quasikristallen“
seit November 2006	Promotionsstipendium nach dem BayEfG Promotion an der LMU München Thema: „Einkristallzüchtung und Charakterisierung Al-reicher komplexer metallischer Phasen in Al-Cr-Fe und benachbarten Systemen“.

München, März 2010

Birgitta Bauer